UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

SUSTITUCIÓN EQUIMOLAR TETRA-HETEROIÓNICA EN EL SITIO B DE LA CERÁMICA $SrRuO_3$: UN ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO

Tesis

Para obtener el grado de

Licenciatura en Física

Presenta

Juan Andrés de la O López

Director

Dr. Richart Falconi Calderón

DACB - UJAT

Co-Directora

Dra. Maury Solórzano Valencia

CNyN - UNAM

Cunduacán Tabasco, México 2025

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

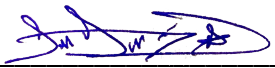
Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Villahermosa, el día 11 del mes de Marzo del año 2025, el que suscribe Juan Andrés De la O López alumno del Programa de licenciatura en Física con número de matrícula 172A12005, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de Licenciatura y titulada Sustitución Equimolar Tetra-heteroiónica en el sitio B de la Cerámica $SrRuO_3$: Un Estudio Estructural y Magnético dirigida por los doctores Richart Falconi Calderón y Maury Solórzano Valencia

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 11 de Marzo 2024.



Juan Andrés De la O López

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

LICENCIATURA - SUSTITUCIÓN EQUIMOLAR TETRA-HETEROIÓNICA EN EL SITIO B DE LA CERÁMICA SrRuO3: UN ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO

INFORME DE ORIGINALIDAD

16%
ÍNDICE DE SIMILITUD

27 FEB 2025

FUENTES PRIMARIAS

1	ribuni.uni.edu.ni Internet	419 palabras — 2%
2	blogs.cimav.edu.mx Internet	346 palabras — 2%
3	repository.usta.edu.co Internet	251 palabras — 1%
4	repositorioacademico.uda.cl Internet	236 palabras — 1%
5	pdfcookie.com Internet	221 palabras — 1%
6	biblioteca.usac.edu.gt Internet	187 palabras — 1%
7	repositorio.unal.edu.co Internet	113 palabras — 1%
8	hdl.handle.net Internet	98 palabras — 1%
9	repositorio.unicauca.edu.co:8080 Internet	82 palabras — < 1%
10	academicos.azc.uam.mx	

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS
ESTUDIOS TERMINALES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 21 de febrero de 2025.

C. JUAN ANDRÉS DE LA O LÓPEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA
PRESENTE

Por medio del presente, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"SUSTITUCIÓN EQUIMOLAR TETRA-HETEROIÓNICA EN EL SITIO B DE LA CERÁMICA $SrRuO_3$: UN ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO"**, dirigido por el Dr. Richart Falconi Calderón con la colaboración de la Dra. Maury Solórzano Valencia, bajo la modalidad de titulación por **TESIS**. La comisión de revisión conformada por el Dr. Manuel Acosta Alejandro, Dr. Cristino Ricárdez Jiménez, Dr. Jaime Manuel Cabrera, Dr. José Gerardo Mora Hernández y Dr. José Guadalupe Segovia López, liberó el documento en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA

C.c.p. Archivo.

DIR´DRA.HPV/kfvg

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Carta de Cesión de Derechos

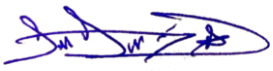
Villahermosa, Tabasco a 11 de Marzo de 2024.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Sustitución Equimolar Tetra-Heteroiónica en el Sitio B de la Cerámica $SrRuO_3$: Un estudio Estructural y Magnético.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

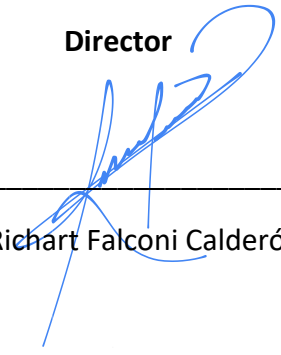
COLABORADORES

Egresado



Juan Andrés De la O López

Director

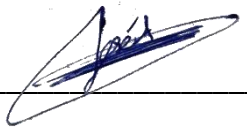


Dr. Richart Falconi Calderón

Co-Directora

Dra. Maury Solórzano Valencia

TESTIGOS



José Arturo Mendoza Almeida

Luis Enrique Ramón Pedrero

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN **3**

CAPÍTULO 1 ..... **6**

SISTEMAS DE ALTA ENTROPÍA **6**

1.1 Entropía configuracional 6
1.2 Aleaciones de alta entropía 9
1.3 Cerámicas de alta entropía 12
1.4 Propiedades magnéticas de sistemas de alta entropía 13
1.5 Perovskitas tipo ABO_3 14
1.6 El sistema $SrRuO_3$ 17

CAPÍTULO 2 ..... **21**

ASPECTOS FUNDAMENTALES **21**

2.1 Estructura cristalina 21
2.2 Difracción de rayos X 27
ANÁLISIS SEM y EDS 31
PROCESO DE ANÁLISIS SEM 32
2.3 Refinamiento de estructuras por Método de Rietveld 35
2.4 Comportamiento magnético de los materiales 38
2.5 Paramagnetismo 39
TEORÍA CUÁNTICA DEL PARAMAGNETISMO 39
REGLAS DE HUND 42
2.6 Ferromagnetismo (Ley de Curie Weiss 42
2.7 Antiferromagnetismo 45

CAPÍTULO 3 ..... **47**

METODOLOGÍA **47**

3.1 Obtención de las muestras por reacción en estado sólido 47
3.2 Análisis estructural y de fases mediante difracción de rayos x. 48
3.3 Refinamiento Rietveld usando GSAS II 49
3.4 Morfología y composición vía SEM y EDS 49
3.5 Magnetometría MvsT (ZFC y FC) y MvsH 50

CAPÍTULO 4 ..... **52**

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN **52**

4.1 Síntesis 52
4.2 Caracterización estructural 54
4.4 Mediciones Magnéticas 64

CONCLUSIONES **71**

BIBLIOGRAFÍA: **72**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Introducción

El desarrollo de cerámicas avanzadas es factor clave en el avance de la tecnología moderna. Considerando las diferentes aplicaciones, este tipo de cerámicas pueden ser divididas en funcionales y estructurales. Generalmente, los materiales inorgánicos policristalinos que poseen cualidades eléctricas, magnéticas, elásticas, biológicas, superconductoras u otras funciones químicas se denominan cerámicas funcionales, mientras que aquellas que poseen marcadas características mecánicas (alta resistencia a la fractura y al desgaste, por ejemplo) así como térmicas, se denominan cerámicas estructurales. (Yin et al., 2010)

El uso de mezclas para optimizar propiedades físicas de materiales es un método antiguo que ha venido refinándose. La intuición dicta que una mezcla debe producir un promedio de las propiedades de sus componentes, pero a veces pueden surgir características mejoradas o completamente nuevas. En 2004, se sintetizó por primer vez un nuevo tipo de aleación, denominadas de alta entropía o HEAs (High Entropy Alloys o HEAs, por sus siglas en inglés (Yeh et al., 2004a; Cantor et al., 2004). Posteriormente, la búsqueda de más materiales con esta característica dio paso, en 2015, al concepto de cerámicas de alta entropía (High Entropy Ceramics o HECs, por sus siglas en inglés). Se caracterizan por contener 5 o más cationes metálicos diferentes, una entropía configuracional (Sconfig) mayor a 1.5 R, (R es la constante universal de los gases) y una estructura cristalina monofásica. Exhiben propiedades notables tales como: dureza y temperaturas de fusión elevadas, persistencia de la estructura cristalina en condiciones extremas, conductividad térmica amorfa, resistencia al desgaste y a la corrosión, catálisis y una gran estabilización química (Oses et al., 2020a). Sus aplicaciones potenciales son abundantes, entre ellas el almacenamiento de energía, la termoelectricidad, uso como dispositivos electrónicos, materiales con alta resistencia al desgaste y como recubrimientos biocompatibles.

La síntesis de materiales de alta entropía se basa en la premisa de que, bajo ciertas condiciones, es posible incorporar múltiples componentes (generalmente cinco o más) en una fase monocristalina para lograr una combinación única de propiedades que, de otro modo, serían inalcanzables en soluciones sólidas convencionales. De este modo,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

utilizando cinco o más elementos metálicos para poblar una única subred catiónica es posible generar diversos materiales de alta entropía configuracional. Los ejemplos incluyen óxidos/cerámicas, carburos, diboruros metálicos y nitruros (Okejiri et al., 2020). De estos últimos, las cerámicas tipo perovskita ABO_3, con A y B cationes, son de particular interés debido a su relativa facilidad de síntesis, marcadas propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piroeléctricas, de magnetorresistencia gigante y de catálisis. (Ma et al., 2021)

(Cuoco & Di Bernardo, 2022ª(Cuoco & Di Bernardo, 2022ª(Cuoco & Di Bernardo, 2022ª(Cuoco & Di Bernardo, 2022ªEn particular, la perovskita de tipo ABO_3, $SrRuO_3$ (con A y B cationes) ha interesado mucho a los investigadores durante más de 40 años. La primera propiedad que llamó la atención fue su sorprendente ferromagnetismo itinerante a relativamente alta temperatura, Tc = 161 K (Cao et al., 1997). Más recientemente, el interés en $SrRuO_3$ se ha ampliado para incluir sus propiedades de transporte inusuales y las consecuencias de su correlación con la estructura. Se utiliza en catálisis por su relativa estabilidad química, es fácil de sintetizar y se puede crecer epitaxialmente sobre muchos óxidos (deseable para electrónica convencional), posee propiedades interesantes para electrónica cuántica tales como ferromagnetismo itinerante y comportamiento de semimetal, magnetización controlada por deformación. (Cuoco & Di Bernardo, 2022; Koster et al., 2012). Es un semiconductor con banda de energía prohibida de 0.27 eV, la cual puede incrementarse mediante sustituciones catiónicas y llevar al sistema hacia un estado más aislante eléctrico para utilizarse como dieléctrico.

En un esfuerzo para comprender la relación entre el sitio B de la estructura reticular/atómica y las propiedades eléctricas de la perovskita base: rutenato de estroncio, $SrRuO_3$, en este trabajo se realizará la síntesis y se estudiará la variación estructural y eléctrica cuando es llevado hacia un estado de alta entropía configuracional alterando la constitución del sitio B. Se hará la sustitución equimolar del átomo de Ru, por cuatro cationes distintos, pero con radio, configuración electrónica y estados de oxidación similares. Para comprender el efecto que causan los cuatro cationes, se analizarán los cambios en las propiedades estructurales y magnéticas. Dada la configuración electrónica excepcional del rutenio ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^7\ 5s^1$), los cambios en la entropía configuracional se llevará a cabo en el sitio B del $SrRuO_3$.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los iones que serán utilizados para la transformación isoestructural se seleccionarán considerando además el factor de tolerancia de Goldschmidt, indicador de la estabilidad y distorsión de las estructuras cristalinas. El sistema que se busca sintetizar es una nueva cerámica de alta entropía basada en el rutenato de estroncio, no reportada en la literatura.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 1

Sistemas de alta entropía

1.1 Entropía configuracional

Termodinámicamente, la entropía es una función de estado y un parámetro que caracteriza el caos. Cuanto mayor es el grado de desorden, mayor es la entropía del sistema. Según el principio estadístico termodinámico de Boltzmann, la entropía de un sistema se puede expresar como

$$S = k_B \mathrm{In} w \tag{1.1.1}$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, relacionada con la constante molar del gas R (R = 1,38 × 1013 J/K) y w es la probabilidad termodinámica, que representa el número total de estados microscópicos contenidos en el estado macroscópico. Se puede ver que el valor de entropía del sistema crece con el aumento del número de estados microscópicos, y la entropía es una medida del número de estados microscópicos del sistema. Cuando no se tiene en cuenta el calor de mezcla, el aumento de la entropía del sistema causado por las diferentes configuraciones de los átomos de los diferentes elementos de aleación se denomina entropía configuracional, entropía híbrida o entropía mixta. Cuando no hay gradiente de concentración en el sistema, la entropía configuracional alcanza el pico y el sistema entra en un estado de equilibrio. Para los HEAs multiprincipales, la disposición atómica tiene el mayor impacto en la entropía. Si no se cuenta la influencia de otras configuraciones sobre la entropía, lo cual es aceptable, la entropía del sistema está dominada por la entropía configuracional de la disposición atómica.

En general, la entropía configuracional de un sistema representa una porción de su entropía total que depende únicamente de la posición de sus constituyentes, sin tener en cuenta sus propiedades dinámicas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En el contexto de un enfoque estadístico, la entropía configuracional de un macroestado particular de un sistema se estima utilizando la ecuación de Boltzmann.

$$S_{\mathrm{cfg}} = k_B \mathrm{In} W \tag{1.1.2}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y W es el número de microestados que realizan el macroestado dado.

Consideremos primero un cristal de N átomos, los cuales son todos simétricamente equivalentes, es decir, pertenecen a la misma órbita cristalográfica. La entropía configuracional de dicho cristal tiene el valor máximo $S_{\mathrm{cfg}}^{\max}$ y es igual a

$$S_{\mathrm{cfg}}^{\max} = k_B \mathrm{In} N! \tag{1.1.3}$$

Donde $W = N!$ es el número de posibles permutaciones de N átomos. Aplicando la ecuación de Stirling $\mathrm{In} n! = n(\mathrm{In} n - 1)$, obtenemos

$$S_{\mathrm{cfg}}^{\max} = k_B N(\mathrm{In} N - 1) \tag{1.1.4}$$

Consideremos ahora un cristal de N átomos divididos en k órbitas cristalográficas (k > 1)

$$N = \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{1.1.5}$$

donde n_i es el número de átomos de la iésima órbita. Si M es el número de celdas unitarias reducidas dentro del cristal, entonces

$$N = vM = M \sum_{i=1}^{k} m_i \tag{1.1.6}$$

Y

$$n_i = M m_i \tag{1.1.7}$$

La entropía configuracional S'_{cfg} para el cristal con k órbitas cristalográficas se puede estimar como

$$S'_{\mathrm{cfg}} = k_B \mathrm{In} \prod_{i=1}^{k} n_i ! \tag{1.1.8}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

teniendo en cuenta que el número de permutaciones posibles (igual a los posibles microestados que realizan el macroestado dado) es $W = \prod_{i=1}^{k} n_i !$ Aplicando la ecuación de Stirling obtenemos

$$S'_{\text{cfg}} = k_B \sum_{i=1}^{k} n_i (\text{In} n_i - 1)$$

$$S'_{\text{cfg}} = k_B \left(\sum_{i=1}^{k} n_i \text{In} n_i - \sum_{i=1}^{k} n_i \right)$$

$$S'_{\text{cfg}} = k_B \left(\sum_{i=1}^{k} n_i \text{In} n_i - N \right) \quad (1.1.9)$$

La diferencia ΔS entre las entropías configuracionales de cristales con todos los átomos equivalentes ($S_{\text{cfg}}^{\max}$) y átomos divididos en k órbitas cristalográficas (S'_{cfg}) es

$$\Delta S = S_{\text{cfg}}^{\max} - S'_{\text{cfg}} = k_B N (\text{In} N - 1) - k_B \left(\sum_{i=1}^{k} n_i \text{In} n_i - N \right)$$

$$\Delta S = k_B \left(\text{NIn} N - \sum_{i=1}^{k} n_i \text{In} n_i \right) \quad (1.1.10)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.1.4) y aplicando algunas reagrupaciones y transformaciones, obtenemos

$$\Delta S = -k_B N \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{N} \text{In} \frac{n_i}{N}$$

De las ecuaciones (1.1.5) y (1.1.6), cambiando la base del logaritmo y aplicando la ecuación $I_G = -\sum_{i=1}^{K} p_i log_2 p_i$, tenemos

$$\Delta S = -k_B N I_G \text{In} 2$$

O

$$S'_{\text{cfg}} = S_{\text{cfg}}^{\max} - k_B N I_G \text{In} 2$$

(Krivovichev, 2016)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.2 Aleaciones de alta entropía

El concepto de aleaciones de alta entropía (HEA por sus siglas en inglés) fue propuesto por primera vez por el profesor Ye Junwei en 2004, definió una aleación de alta entropía compuesta por cinco y más de cinco elementos, y cada elemento tiene un porcentaje atómico superior al 5% y inferior al 35% (Yeh et al., 2004b).

En 2012, informaron sobre una nueva aleación cerámica multicomponente estabilizada por entropía. El concepto de cerámica de alta entropía se basa en aleaciones de alta entropía. En comparación con los materiales cerámicos tradicionales, las cerámicas de alta entropía se caracterizan por una pluralidad de elementos metálicos y no metálicos en las posiciones ocupadas por los elementos metálicos, y estos diversos elementos se ajustan a la definición de HEA. (Rost et al., 2015)

Ha habido controversia sobre la definición de HEA y ahora dos de las definiciones son ampliamente aceptadas. La primera definición se propuso en 2004 basándose en los requisitos de composición. Una aleación de alta entropía se define como una aleación que tiene al menos cinco elementos metálicos principales, cada uno con un porcentaje atómico del 5 al 35%. Esta definición incluye implícitamente aleaciones que tienen un pequeño porcentaje atómico de aditivos elementales o incluso menos del 5%. Esta definición se puede expresar de la siguiente manera:

$$n_{mayor} \geq 5, \qquad 5\% \leq C_i \leq 35\%$$

$$n_{menor} \geq 0, \qquad C_j \leq 5\%$$

Donde n_{mayor} y n_{menor} son el número de elementos primarios y secundarios, respectivamente. C_i y C_j son los porcentajes atómicos de elementos primarios y secundarios, respectivamente. Según esta definición, el sistema de aleación de alta entropía puede estar compuesto por una relación equimolar, una pluralidad de elementos no equimolares o una pluralidad de elementos menores. La esencia de esta definición es el uso de una alta entropía de mezcla para mejorar la formación de una fase de solución sólida.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La segunda definición se basa en el concepto de entropía. Define los HEAs como una aleación que tiene una entropía configuracional mayor que 1.61 R en su estado de solución aleatoria, donde R es la constante del gas. Esta definición podría expresarse como:

$$\Delta S_{\mathrm{mix}} \geq 1.61\ \mathrm{R}$$

La solución sólida binaria A_{1-c}-B_c formada por dos átomos A y B se toma como ejemplo para ilustrar la entropía mixta de la solución sólida, y c es el porcentaje atómico del átomo de B. Cuando $m_{c\ B}$ átomos y m_{c-1} átomos están ordenados aleatoriamente en m puntos de la red, la solución sólida tiene un total de $W_1 = \frac{m!}{m_c! m_{1-c}!}$ tipos de arreglos. Si no se cambia la aproximación de la vibración de la red, entonces para cada una de las disposiciones anteriores, el sistema tiene el mismo número de estados microscópicos de vibración que la sustancia pura, expresado por W_2. Como los átomos están dispuestos de forma irregular, se cumple la siguiente ecuación:

$$\mathrm{W} = \mathrm{W}_1 \times \mathrm{W}_2 \qquad (1.2.1)$$

donde W es el número de arreglos totales. Llevando la ecuación (2.2) a la ecuación (2.1)

$$\mathrm{S} = \mathrm{kIn}\mathrm{W}_1 + \mathrm{kIn}\mathrm{W}_2 \qquad (1.2.2)$$

Usando la ecuación de Sterling, la ecuación anterior se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\Delta S_{conf} = k\mathrm{In}\frac{m!}{m_c! m_{1-c}!}$$

$$= k[m\mathrm{In}m - m - m_c\mathrm{In}m_c + m_c - m_{1-c}\mathrm{In}m_{1-c} + m_{1-c}]$$

$$= -m[c\mathrm{In}c + (1-c)\mathrm{In}(1-c)] \qquad (1.2.3)$$

Dado que tanto *c* como 1 − *c* son menores que 1, la ecuación anterior es un valor positivo. De acuerdo con esto, cuando la solución sólida está compuesta por n tipos de átomos, la ecuación para el cálculo de la entropía configuracional es similar a la solución sólida binaria, que es

$$\Delta S_{conf} = -R[c_1\mathrm{In}c_1 + c_2\mathrm{In}c_2 + \cdots + c_n\mathrm{In}c_n]$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$= -R\sum_{i=1}^{n} c_i \mathrm{In} c_i \qquad (1.2.4)$$

Acorde con el teorema del valor extremo, cuando $c_1 = c_2 = \cdots = c_n$ la entropía del sistema alcanza un valor máximo, $R\mathrm{In}n$. Se puede ver en la ecuación (1.2.5) que, para una solución sólida ideal, cuanto mayor es el número de componentes, más cercano es el contenido de los componentes y mayor es la entropía de mezcla. Cabe señalar que la ecuación (1.2.4) se deriva del modelo de solución regular, y el llamado estado miscible aleatorio se refiere a la solución líquida o al estado de solución sólida a alta temperatura; la energía de la aleación es suficientemente alta como para que diferentes átomos de elementos puedan ocupar aleatoriamente la posición del nodo en la estructura cristalina. Aquí, el estado de miscibilidad aleatoria de la aleación es aproximadamente equivalente al de la solución regular, por lo que se puede calcular la entropía de mezcla de las aleaciones. Según la ecuación (1.2.5), se puede obtener la entropía de mezcla de aleaciones. La tabla 1.2.1 muestra la entropía configuracional de diferentes aleaciones con relaciones equiatómicas. De acuerdo con esto, los materiales se pueden dividir en las siguientes cuatro categorías, y se muestran en la Fig. 1.2.1.

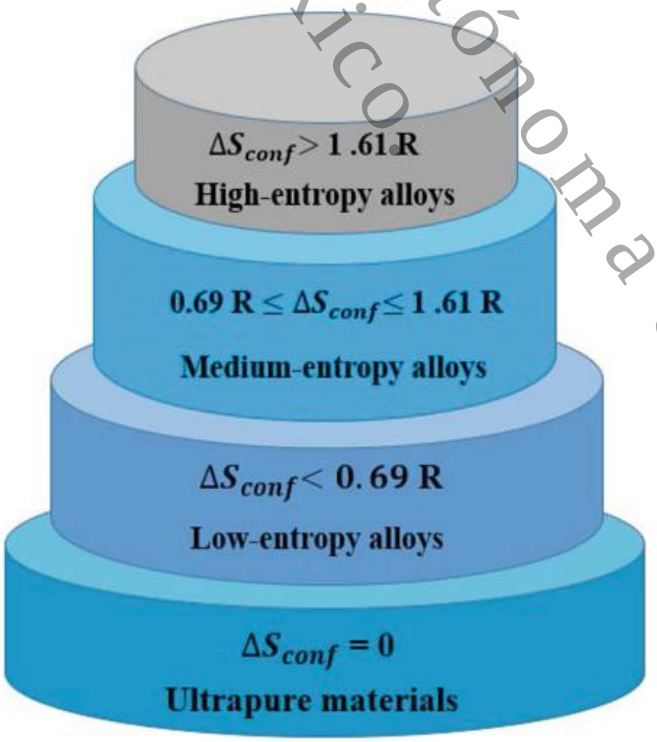


Fig. 1.2.1 Mundo de aleaciones basado en la entropía configuracional.(Zhang, 2019)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

(1) Materiales ultrapuros: también llamados aleación de entropía 0 y material de alta pureza, el valor de entropía teórico es cercano a 0;

(2) Aleaciones de baja entropía: $\Delta S_{conf} \leq 0.69\ R$, que contienen 1 ó 2 como elementos principales;

(3) Aleaciones de entropía media: : $0.69R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.61\ R$, que contienen de 2 a 4 elementos principales;

(4) Aleaciones de alta entropía: $\Delta S_{conf} \geq 1.61\ R$, que contengan al menos cinco elementos (Zhang, 2019).

1.3 Cerámicas de alta entropía

Los materiales cerámicos como la alúmina, el circonio y los carburos, ya sean monolíticos o compuestos, poseen muchas propiedades físicas y mecánicas atractivas, como conductividades eléctricas y térmicas, módulos, dureza, resistencia y resistencia al desgaste tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas.(Shahzad et al., 2021)

A pesar del debate en curso sobre la relevancia de los efectos de alta entropía en las aleaciones metálicas, parecen ser importantes en las cerámicas de alta entropía (Fig. 3.1), que permanecen monofásicas bajo temperaturas, presiones y entornos químicos extremos, lo que demuestra estabilidad y resiliencia en todas las aplicaciones. Sintetizadas a temperaturas elevadas, las estructuras pueden enfriarse y permanecer estables a temperatura ambiente, una ventaja adicional de su cinética lenta. La resistencia a la corrosión aparece en varios sistemas. Esto podría deberse a una difusión lenta, a una microestructura amorfa o nanocristalina y a la incorporación de elementos como Al y Si (que forman capas de pasivación que impiden la penetración de oxígeno). La conductividad térmica baja, de tipo amorfo, está asociada con distorsiones de la red; junto con una alta rigidez, promueve la protección de barrera térmica y ambiental. Las propiedades mecánicas pueden mejorarse mediante distorsiones de la red que surgen de muchos elementos de diferentes tamaños (reforzamiento de solución sólida), mediante una microestructura de nanograno que impide el movimiento de las dislocaciones (reforzamiento de Hall-Petch) y mediante cambios y/o eliminación de los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

sistemas de deslizamiento de la red. La inhibición del engrosamiento del grano, incluso a altas temperaturas, se ha atribuido a distorsiones de la red que aumentan la energía cristalina, reduciendo así la energía libre obtenida al reducir la superficie del grano. También se ha observado que el módulo elástico y la dureza de los carburos de alta entropía dependen de la concentración de electrones de valencia. Los mecanismos subyacentes a estas propiedades, a menudo difíciles de establecer, se convierten en oportunidades de investigación para la modelación computacional. Se han corregido empíricamente las técnicas estándar *ab initio*, generalmente poco fiables con las cerámicas ya que el carácter químico de los componentes difiere sustancialmente, lo que facilita los análisis cuantitativos.

Las cerámicas recíprocas de alta entropía tienen subredes de cationes y aniones distintas, que pueden ofrecer solubilidades y estabilizaciones independientes. Los aniones separan los cationes metálicos entre sí y facilitan la introducción de un mayor desorden configuracional, aumentando el número de composiciones que forman fases individuales y los rangos de estabilidad.(Oses et al., 2020b)

1.4 Propiedades Magnéticas de sistemas de alta entropía

Las cerámicas de alta entropía se han convertido en materiales avanzados emergentes, y durante la década que transcurre, ha venido a ser notorio que sus propiedades fisicoquímicas en general pueden ser aumentadas. La inserción de hasta cuatro elementos principales ayudan a ajustar también las propiedades magnéticas junto con otras propiedades, mecánicas, eléctricas, etc., que son necesarias para aplicaciones industriales de materiales magnéticos. Básicamente, las propiedades magnéticas de las HECS dependen en gran medida de la estructura espacial de la fase, la microestructura, la ruta de síntesis, así como de los iones involucrados en el dopaje. Por su notable robustez estructural, térmica y química, y una variedad mucho mayor de propiedades funcionales, permiten el acceso a fenómenos magnéticos, electrónicos y ópticos controlables continuamente. El papel del desorden local afecta directa y sustancialmente las interacciones magnéticas por su dependencia espacial. Desde el punto de vista de la estructura local, los HEC contienen un número inusualmente grande de pares metal-

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

oxígeno-metal. En consecuencia, sus correlaciones magnéticas dependen inherentemente de la geometría de coordinación, la valencia, el estado de espín y el tipo de cationes metálicos que se hibridan con el oxígeno ligando, todas naturalmente afectadas por una diversidad extrema de configuraciones iónicas vecinas. De los dos tipos de interacciones de intercambio, directa e indirecta, que se pueden dar entre los iones magnéticos, en los HEC la que se observa, debido a las distancias entre iones magnéticos, es la segunda, la cual toma lugar mediante los oxígenos de coordinación, por lo que son de tipo superintercambio (aquellas mediadas por un ion no magnético) (Kumar, 2009). Este tipo de interacciones depende del traslape de los orbitales, modificable por el radio iónico de las especies sustituyentes. El superintercambio es común para óxidos de metales eléctricamente semiconductores o aislantes, y puede dar origen a estados AFM o FM. La interacción implica transferencias virtuales de electrones en dos pasos, donde el primer electrón se excita desde la capa de O^{2-}, 2*p*6 y salta hacia un catión metálico adyacente, llevándolo, en el caso de cationes de metales de transición 3*d*, a un estado virtual $3d^{n+1}$. Luego, el espín de oxígeno 2p no compensado se involucra en la interacción directa con el catión vecino por lo que los espines de dos cationes coordinados a través de O^{2-} vienen a estar acoplados. Como puede notarse, en estas condiciones, se puede esperar un complejo panorama magneto-electrónico.

1.5 Perovskitas tipo ABO_3

Una perovskita es un material con la misma estructura cristalina que la del mineral natural óxido de calcio y titanio ($CaTiO_3$), encontrado originalmente en los Montes Urales de Rusia en 1839 por Gustav Rose. Este mineral lleva el nombre del mineralogista ruso L.A. Perovski. Las perovskitas tienen la ecuación general ABO_3, donde A y B son cationes de diferentes tamaños (A mayor que B) y O es el anión. Los iones B pueden ser iones de metales de transición *3d*, *4d* o *5d* que adoptan una coordinación octaédrica. Se considera una estructura derivada de FCC en la que el catión A más grande y el oxígeno juntos forman una red de FCC mientras que el catión B más pequeño ocupa los sitios intersticiales octaédricos en la matriz de FCC. Sólo el oxígeno es el vecino más cercano del catión B. La estructura de perovskita se muestra en muchos óxidos, varios de los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cuales tienen aplicaciones tecnológicas. Las propiedades requeridas para tales aplicaciones dependen en gran medida de la coordinación y conectividad de los iones en la estructura de la perovskita, por lo que es importante comprenderlas bien. Para fabricar condensadores se utilizan muchos óxidos de perovskita y óxidos cerámicos que tienen una constante dieléctrica alta. El requisito para la fabricación de condensadores de almacenamiento de alta energía es que tengan una constante dieléctrica alta con una pérdida dieléctrica baja. Hay una gran cantidad de óxidos de perovskita complejos y de tipo ABO_3 que poseen una constante dieléctrica alta. En la Tabla 1.5.1 se muestra una lista de óxidos de perovskita y su constante dieléctrica. Como se mencionó anteriormente, los óxidos que son estructuralmente análogos a la perovskita $CaTiO_3$ mineral natural se conocen como perovskita. Las perovskitas tienen la ecuación general ABO_3, donde A y B son cationes metálicos. En la estructura ideal de perovskita, los cationes A más grandes ocupan 8 posiciones en las esquinas, los iones B la posición central del cuerpo y los iones de oxígeno ocupan los centros de seis caras (Fig. 1.5.1). Goldschmidt en 1926 formuló algunas reglas empíricas para la estabilidad de las perovskitas ABO_3. Acorde con él, el requisito geométrico para la formación de la estructura de perovskita es que los radios iónicos r_A, r_B y r_O de los cationes A, B y el anión O, respectivamente, deben satisfacer la relación

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1.5.1}$$

donde t es el factor de tolerancia, que describe el rango de tamaños relativos para los cuales la estructura de perovskita es estable. La estructura será cúbica, si 0.95 < t 1.0. Los compuestos que tienen un factor de tolerancia en el rango de 0.75 t 0.95 no son ferroeléctricos con estructura distorsionada, mientras que aquellos con 1.0 son ferroeléctricos. Si t < 0.75, el compuesto no cristaliza en estructura de perovskita. También tienen algunas reglas empíricas para la estabilidad de ABO_3:

a) Un ion tiene un radio que no varía en más de un pequeño porcentaje en las diferentes estructuras en las que se encuentra.

b) Cuando un catión y los aniones circundantes se dan con sus radios correctos, todos los aniones deben tocar el catión.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

De la literatura se encontraron los siguientes puntos con respecto a la geometría y la configuración electrónica:

a) El r_A:ro debe ser aproximadamente 1 o ligeramente superior.
b) El factor de tolerancia para la estructura de perovskita, utilizando radios corregidos por Pauling, debe ser aproximadamente 1.05.
c) El potencial de ionización de B debe ser de 40 kJ/mol o superior.
d) La electronegatividad del ion O^{2-} debe ser 2.5 o superior.

Los óxidos de perovskita se pueden clasificar en cinco tipos según las valencias m y n de los cationes A y B en $A^{+n}B^{+m}O_3$, respectivamente. El único criterio es que la suma de las valencias (m+n) de los cationes debe ser igual a la de los aniones para mantener la neutralidad de la carga. Si los iones A y B en la estructura tienen valencia par, entonces todos los iones en la estructura deberían tener 8 electrones en sus capas. Si los iones A o B tienen valencia impar, entonces los iones de la estructura pueden tener más de 8 electrones en sus capas externas. Por lo tanto, sólo existen tres categorías siguientes de óxidos de perovskita, que realmente existen. Si el catión A pertenece a los elementos del primer grupo y el catión B pertenece a los elementos del quinto grupo de la tabla periódica, algunos óxidos de perovskita importantes del tipo $A^{1+}B^{5+}O_3$ son $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $AgNbO_3$, $AgTaO_3$ y $KTaO_3$. La mayoría de los compuestos son ferroeléctricos o antiferroeléctricos.

a) Si el catión A pertenece al segundo grupo y el catión B pertenece al cuarto grupo de la tabla periódica, algunos ejemplos de este grupo son $A^{2+}B^{4+}O_3$ donde A es un ion divalente (Ca, Sr o Ba) y B es un ion tetravalente (Ti , Zr o Sn). Entre estas perovskitas, los materiales más estudiados son $MTiO_3$ donde M = Ba, Sr, Ca y Pb. $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ y $PbTiO_3$ son las perovskitas importantes de esta categoría. Estas perovskitas se utilizan como materiales dieléctricos y piezoeléctricos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

b) Si el catión A y el catión B pertenecen al tercer grupo de la tabla periódica, los compuestos que pertenecen a esta categoría tienen un ion de tierras raras o itrio en el sitio A y un ion de metal de transición trivalente en el sitio B, es decir, óxidos de tipo $A^{3+}B^{3+}O_3$. Estos son de particular interés para aplicaciones técnicas como materiales funcionales en muchos campos debido a sus propiedades interesantes, como la conductividad mixta tanto de iones como de electrones o la migración de huecos (Singh et al., 2014).

1.6 El sistema $SrRuO_3$

El interés de la comunidad investigadora por el $SrRuO_3$ se ha mantenido alto durante casi 60 años, como resultado de la coexistencia de sus fascinantes propiedades físicas con la facilidad de su fabricación e integración. $SrRuO_3$ combina una variedad de propiedades interesantes, incluida una buena conductividad metálica a bajas temperaturas, ordenamiento magnético con anisotropía magnética perpendicular, paredes de dominio estrechas y una fuerte fuerza de acoplamiento espín-órbita.

$SrRuO_3$ es una cerámica perovskita de óxido laminada del tipo ABO_3 perteneciente a la serie de Rutenatos de Ruddlesden-Popper, $Sr_{n+1}Ru_nO3_{n+1}$, con número de capas $n = \infty$. La celda unitaria en bulto de $SrRuO_3$ tiene una simetría cristalina ortorrómbica a temperatura ambiente (grupo espacial Pbnm). En forma monocristalina en bulto, $SrRuO_3$ sufre una transición estructural primero a una fase tetragonal (grupo espacial I4/mcm) a medida que T aumenta a 547 °C y luego a una fase cúbica (grupo espacial Pm3m) a medida que T aumenta aún más hasta 677°C. En la fase ortorrómbica no deformada a temperatura ambiente, el enlace Ru-O tiene una longitud aproximadamente 2 veces más corta que el enlace Sr-O, y esto introduce una distorsión de los octaedros RuO_6. La distorsión de los octaedros de RuO_6, que puede manipularse mediante ingeniería de deformación, es un parámetro estructural clave que afecta algunas de las propiedades físicas del $SrRuO_3$, como se analiza más adelante en esta perspectiva. Los parámetros de red de la celda ortorrómbica (grupo espacial Pbnm) son a_{or} = 5.53 Å, b_{or}= 5.57 Å y c_{or}= 7.85 Å. La celda unitaria ortorrómbica consta de cuatro unidades de la estructura

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cúbica ideal de perovskita, que da como resultado una constante de red pseudocúbica a_{pc} = 3,93 A (Fig. 1.6.1).

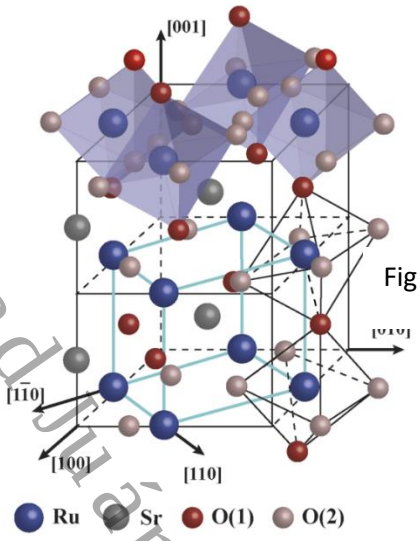


Fig 1.6 Estructura del Sistema $SrRuO_3$

Se informó que $SrRuO_3$ fue el primer óxido que exhibió ferromagnetismo debido a electrones itinerantes por debajo de una temperatura de Curie (T_{Curie}) de ~161 K (Cao et al., 1997), tiene un momento de saturación relativamente alto de 1.6 μ_B/átomo de Ru en T = 0 (μ_B = 9.27 × 10^{-24} J T^{-1} siendo el magnetón de Bohr) y generalmente exhibe anisotropía magnética perpendicular cuando se cultiva epitaxialmente como una película delgada bajo tensión de compresión sobre un sustrato (001) $SrTiO_3$.2 Esta anisotropía magnética, sin embargo, puede cambiar dependiendo sobre la tensión y orientación inducidas por el sustrato. La dependencia de T de las propiedades de transporte electrónico del $SrRuO_3$ también muestra que el SrRuO3 tiene muy buena metalicidad a bajas temperatras debido a su comportamiento líquido de Fermi para T < 10 K (la metalicidad se define a partir de la pendiente dρ/dT de la curva de resistividad ρ vs T). . A medida que T aumenta y se acerca a la temperatura ambiente T, la metalicidad en $SrRuO_3$ empeora progresivamente.

Además de ser uno de los óxidos metálicos con menor resistividad eléctrica a temperatura ambiente T (ρ < 200 μΩ cm a T = 300 K), $SrRuO_3$ también es térmicamente estable y químicamente inerte y exhibe una muy buena combinación de red con otros óxidos funcionales, incluidos los piezoeléctricos, por ejemplo, $Pb(Zr,Ti)O_3$ o $(Ba,Sr)TiO_3$. Estas son algunas de las razones por las que el $SrRuO_3$ ha sido ampliamente explotado

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

hasta la fecha como sustrato metálico para el crecimiento de heteroestructuras de óxido complejas y como ferroimán en dispositivos espintrónicos y superconductores, incluidas las uniones de túnel magnético y las uniones de Josephson (Cuoco et al., 2022b).

A partir del análisis de rayos X a alta temperatura, las dependencias de temperatura de los parámetros de red (nm) del sistema $SrRuO_3$ se obtienen de la siguiente manera:

$SrRuO_3$, 300-800 K, ortorrómbico (*Pbnm*):

$$a = 5.56x10^{-1} + 2.15x10^{-6}T + 3.58x10^{-9}T^2$$

$$b = 5.54x10^{-1} - 7.93x10^{-6}T + 3.04x10^{-8}T^2 - 1.81x10^{-11}T^3$$

$$c = 7.88x10^{-1} - 2.00x10^{-5}T + 5.07x10^{-8}T^2 - 3.30x10^{-11}T^3$$

$SrRuO_3$, 800-950 K, tetragonal (*I4/mcm*):

$$a = 5.34x10^{-1} + 3.00x10^{-5}T + 2.61x10^{-8}T^2 - 2.96x10^{-11}T^3$$

$$c = 8.57x10^{-1} - 5.00x10^{-5}T - 1.54x10^{-7}T^2 + 1.47x10^{-10}T^3$$

$SrRuO_3$, 950-1100 K, cúbica (*Pm3m*):

$$a = 3.31x10^{-1} + 1.80x10^{-4}T - 1.69x10^{-7}T^2 + 5.52x10^{-11}T^3$$

Donde T está en Kelvin. Las dependencias de temperatura del volumen de red (nm^3) son las siguientes:

$SrRuO_3$, 300-1100 K:

$$V = 5.98x10^{-2} + 3.13x10^{-6}T - 2.04x10^{-9}T^2 + 1.13x10^{-12}T^3$$

(Yamanaka et al., 2004)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Table 1.6.1

Sample characteristics and thermophysical properties of $SrRuO_3$ (Yamanaka et al., 2004)

Crystal system at RT		Orthorhombic
Lattice parameter at RT (nm)	a	0.557
	b	0.555
	c	0.787
Relative density (%TD)		97
Tolerance factor	t	1.001
Averange linear thermal expansion coefficient (K^{-1})	α_1	$1.03x10^{-5}$(300-1100 K)
Oxygen concentration	O/M	2.85
Longitudinal wave velocity (ms^{-1})	V_L	6312
Shear wave velocity (ms^{-1})	V_s	3083
Young's modulus (Gpa)	E	161
Shear modulus (GPa)	G	60.1
Compressibility (GPa^{-1})	β	$5.83x10^{-3}$
Debye temperature (K)	θ_D	448
Melting temperature (K)	T_m	2575
Vickers hardness (Gpa)	H_v	12.7
Heat capacity ($C_p=a+bT+cT^{-2}$)($JK^{-1}mol^{-1}$)	a	108
	b	$2.65x10^{-2}$
	c	$-5.19x10^5$
Thermal conductivity at RT ($Wm^{-1}K^{-1}$)	λ	5.72

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 2

Aspectos Fundamentales

2.1 Estructura cristalina

Los cristales son sólidos que poseen un orden de largo alcance. La disposición de los átomos en un punto de un cristal es idéntica (excepto errores o defectos localizados que pueden surgir durante el crecimiento del cristal) a la de cualquier otra parte remota del cristal.

La medición cuidadosa de las muestras minerales permitió clasificar los cristales en términos de seis familias de cristales, llamadas anórticas, monoclínicas, ortorrómbicas, tetragonales, hexagonales e isométricas. Los cristalógrafos han ampliado ligeramente esta clasificación a siete sistemas cristalinos. Los sistemas cristalinos son conjuntos de ejes de referencia, que tienen una dirección además de una magnitud y, por tanto, son vectores. Las familias y clases de cristales se dan en la Tabla 2.1.1.

Tabla 2.1.1 Los siete sistemas cristalinos

Familia Cristalina	Sistema Cristalino	Relaciones axiales
Isometrico	Cúbica	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	Tetragonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ortorrómbico	Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$
Monoclínica	Monoclínica	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = 90°, \ \beta \neq 90°, \ \gamma = 90°$
Anórtico	Triclínica	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq 90°, \ \beta \neq 90°, \ \gamma \neq 90°$
Hexagonal	Hexagonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90°, \ \gamma = 120°$
	Trigonal o romboédrico	$a = b = c, \ \alpha = \beta = \gamma$ o $a' = b' \neq c', \quad \alpha' = \beta' = 90°, \ \gamma = 120°$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los tres ejes de referencia están etiquetados como **a**, **b** y **c**, y los ángulos entre la dirección positiva de los ejes son α, β y γ, donde α se encuentra entre +**b** y +**c**, β se encuentra entre +**a** y +**c**, y γ se encuentra entre +**a**. y +**b**. Los ángulos se eligen para que sean mayores o iguales a 90, excepto para el sistema trigonal, como se describe a continuación. En las figuras, el eje **a** se representa proyectando fuera del plano de la página, hacia el lector, el eje **b** apunta hacia la derecha y el eje **c** apunta hacia la parte superior de la página. Esta disposición es un sistema de coordenadas con la regla de mano derecha.

Las mediciones en muestras minerales podrían dar valores absolutos para los ángulos interaxiales, pero sólo se podrían derivar longitudes axiales relativas. Estas longitudes se escriben a, b y c.

Los siete sistemas cristalinos reciben nombres según la relación entre los ejes y los ángulos interaxiales. La más simétrica de las clases de cristal es el sistema cúbico o isométrico, en el que los tres ejes están dispuestos a 90° entre sí y las longitudes de los ejes son idénticas. Estos forman los conocidos ejes cartesianos. El sistema tetragonal es similar, con ejes mutuamente perpendiculares. Dos de ellos, normalmente denominados **a** (=**b**), tienen la misma longitud, mientras que el tercero, denominado **c**, es más largo o más corto que los otros dos. El sistema ortorrómbico tiene tres ejes mutuamente perpendiculares de diferentes longitudes. El sistema monoclínico también está definido por tres ejes desiguales. Dos de ellos, elegidos convencionalmente como **a** y **c**, forman un ángulo oblicuo, β, mientras que el tercero **c** es normal al plano que contiene **a** y **b**. El sistema cristalino menos simétrico es el triclínico, que tiene tres ejes desiguales en ángulos oblicuos. El sistema cristalino hexagonal tiene dos ejes de igual longitud, denominados **a** (=**b**), en un ángulo, γ, de 120°. El eje **c** es perpendicular al plano que contiene **a** y **b**, y es paralelo a un eje de simetría de rotación séxtuple.

El sistema trigonal tiene tres ejes de igual longitud, cada uno de los cuales encierra ángulos iguales $\alpha(=\beta=\gamma)$, formando un romboedro. Los ejes se denominan ejes romboédricos, mientras que el nombre del sistema trigonal se refiere a la presencia de un triple eje de simetría de rotación en el cristal.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los cristales descritos en términos de ejes romboédricos suelen describirse más convenientemente en términos de un conjunto hexagonal de ejes. En este caso, el eje c hexagonal es paralelo a la diagonal del cuerpo romboédrico, que es un eje de simetría triple. La relación entre los dos conjuntos de ejes viene dada por las ecuaciones vectoriales:

$$\mathbf{a}_R = \frac{2}{3}\mathbf{a}_H + \frac{1}{3}\mathbf{b}_H + \frac{1}{3}\mathbf{c}_H$$

$$\mathbf{b}_R = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_H + \frac{1}{3}\mathbf{b}_H + \frac{1}{3}\mathbf{c}_H$$

$$\mathbf{c}_R = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_H - \frac{2}{3}\mathbf{b}_H + \frac{1}{3}\mathbf{c}_H$$

$$\mathbf{a}_H = \mathbf{a}_R - \mathbf{b}_R$$

$$\mathbf{b}_H = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R$$

$$\mathbf{c}_H = \mathbf{a}_R + \mathbf{b}_R + \mathbf{c}_R$$

Las observaciones de las formas de los cristales, la morfología de los cristales, sugirieron que la forma externa regular de un cristal era una expresión de orden interno. Entre otras observaciones, la escisión de los cristales, es decir, la forma en que podían fracturarse en determinadas direcciones de tal manera que los dos fragmentos resultantes tuvieran caras perfectas, sugirió que todos los cristales podrían estar formados por un apilamiento de cristales infinitamente pequeños. Volúmenes elementales regulares "parecidos a ladrillos", cada uno exclusivo del cristal en cuestión. Estos volúmenes elementales, cuyos bordes podrían considerarse paralelos a los vectores axiales **a**, **b** y **c**, de los siete sistemas cristalinos, con el tiempo llegaron a denominarse células unitarias morfológicas. Las longitudes axiales relativas, a, b y c, se tomaron como iguales a las longitudes relativas de los lados de la celda unitaria. Los valores a, b, c, α, β, γ se denominan parámetros de celda unitaria morfológica. Las longitudes absolutas de los ejes, también escritas a, b y c o a_0, b_0 y c_0 , determinadas mediante técnicas de difracción, descritas a continuación, producen la celda unitaria estructural del material. Los parámetros de las celdas unitarias ahora se refieren únicamente a estos valores estructurales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Un concepto central en cristalografía es que la totalidad de un cristal se puede construir apilando copias idénticas de la celda unitaria exactamente en la misma orientación. Es decir, un cristal se caracteriza por un orden de largo alcance tanto de traslación como de orientación. Las celdas unitarias se desplazan repetidamente en tres dimensiones (orden de traslación de largo alcance), sin ninguna rotación ni reflexión (orden de orientación de largo alcance). Esta restricción conduce a severas restricciones sobre la forma (estrictamente hablando, la simetría) de una celda unitaria. El hecho de que algunas formas de celdas unitarias no estén permitidas se demuestra fácilmente en dos dimensiones, ya que es evidente que los pentágonos regulares, por ejemplo, no pueden agruparse sin dejar espacios (Figura 2.1.1). No sólo se podrían apilar celdas unitarias mediante traslación para producir la estructura interna del cristal, sino que, dependiendo de la velocidad a la que se apilaran las celdas unitarias, apilados en diferentes direcciones (es decir, la velocidad a la que el cristal creció en tres dimensiones), diferentes facetas del cristal se enfatizaron, mientras que otras fueron suprimidas, produciendo así una variedad de formas o **hábitos** externos (Figura 2.1.2),

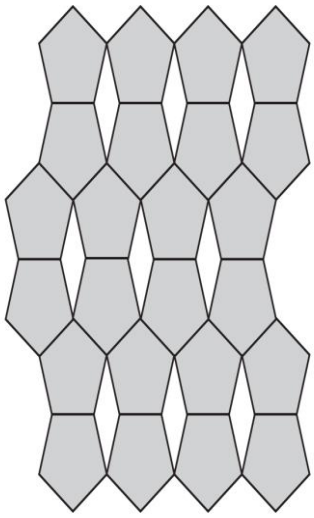


Figura 2.1.1 Independientemente de cómo estén dispuestos, los pentágonos regulares no pueden llenar un plano por completo; Siempre aparecen espacios entre algunos de los pentágonos. Sólo se dibuja un arreglo, otros son posibles. (*Crystals and Crystal Structures*, n.d.)

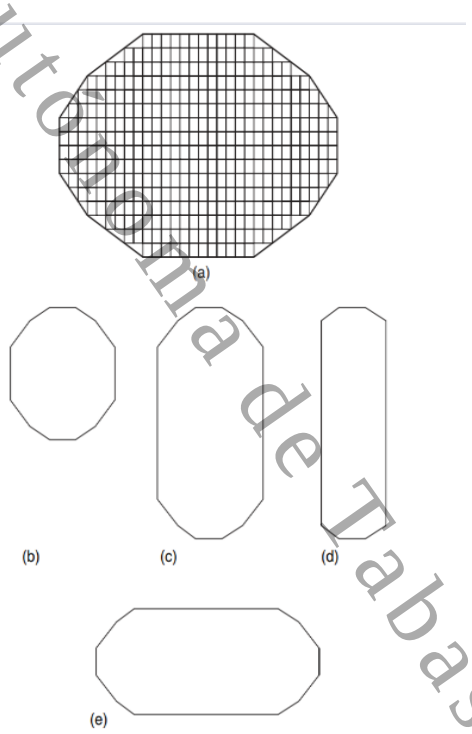


Figura 2.1.2 (a) representación esquemática de un cristal construido con celdas unitarias rectangulares (ortorrómbicas). Se debe imaginar que las celdas unitarias son mucho más pequeñas de lo que se muestra en la imagen, lo que produce facetas suaves. (b - e) diferentes hábitos cristalinos derivados de diferentes tasas de crecimiento de los cristales en varias direcciones.(*Crystals and Crystal Structures*, n.d.)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

explicando así la observación de que un solo mineral podría presentarse en diferentes morfologías cristalinas.

Las caras de un cristal, independientemente de la forma general del cristal, siempre podrían etiquetarse con respecto a los ejes del cristal. A cada cara se le dio un conjunto de tres números enteros (h k l), llamados índices de Miller. Estos son tales que la cara de cristal en cuestión hizo intersecciones en los tres ejes de a/h, b/k y c/l. Una cara del cristal que intersecta los ejes exactamente en las proporciones axiales se le conoce como plano parametral, con índices (111). Los índices de Miller ahora se utilizan para etiquetar cualquier plano, interno o externo, en un cristal y la nomenclatura no se limita sólo a las caras externas de un cristal.

La aplicación de los índices de Miller permitió a las caras del cristal ser etiquetadas de manera consistente. Esto, junto con mediciones precisas de los ángulos entre las caras de los cristales, permitió describir la morfología de los cristales de forma reproducible, lo que, en sí mismo, conduce a una apreciación de la simetría de los cristales. La simetría se dividió en una combinación de elementos de simetría. Estos se describieron como planos espejo, ejes de rotación, etc., que, tomados en combinación, explicaban la forma externa del cristal. Se encontró que los cristales de un mineral en particular, independientemente de su morfología precisa, siempre poseían los mismos elementos de simetría.

Los elementos de simetría son operadores. Es decir, cada uno describe una operación, como por ejemplo la reflexión. Cuando se aplican estas operaciones al cristal, se reproduce la forma externa. Se descubrió que todos los cristales caían en uno u otro de los 32 grupos diferentes de operaciones de simetría. Éstas se denominaron clases de cristal. Cada clase de cristal podría asignarse a una de las seis familias de cristales.

La cantidad mínima de información necesaria para especificar una estructura cristalina es el tipo de celda unitaria, es decir, cúbica, tetragonal, etc., los parámetros de la celda unitaria y las posiciones de todos los átomos en la celda unitaria. El contenido atómico de la celda unitaria es un múltiplo simple, Z, de la composición del material. El valor de Z es igual al número de fórmulas unitarias del sólido en la celda unitaria. Las posiciones de los átomos se expresan en términos de tres coordenadas, x, y y z. Estos se toman

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

como fracciones de a, b y c, los lados de la celda unitaria, digamos $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$. Las coordenadas x, y y z se trazan con respecto a los ejes de la celda unitaria, no a un conjunto cartesiano de ejes (Figura 2.1.3). La posición de un átomo también se puede expresar como un vector, **r**:

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{a} + y\boldsymbol{b} + z\boldsymbol{c}$$

donde **a**, **b** y **c** son los ejes de la celda unitaria (Figura 2.1.3).

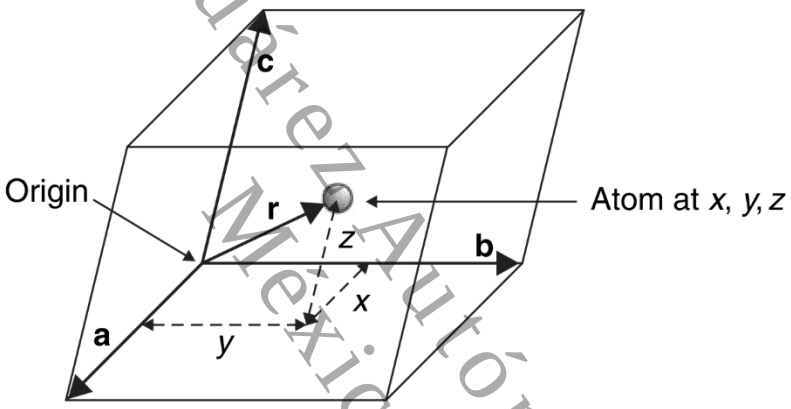


Figura 2.1.3 La posición de un átomo en una celda unitaria, x, y y z, se define con respecto a las direcciones de los bordes de la celda unitaria. Los valores numéricos de x, y y z se especifican como fracciones, ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$) de los bordes de la celda unitaria a, b y c (*Crystals and Crystal Structures*, n.d.).

A un átomo en una esquina de una celda se le dan las coordenadas (0, 0, 0). A un átomo en el centro de la cara de una celda unitaria se le dan las coordenadas ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) si se encuentra entre los ejes **a** y **b**, ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) si se encuentra entre los ejes **a** y **c**, y (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) si está entre los ejes **b** y **c**. Un átomo en el centro de una celda unitaria tendría una posición especificada como ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), independientemente del tipo de celda unitaria. Los átomos en los centros de los bordes de la celda se especifican en las posiciones ($\frac{1}{2}$, 0,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

0), (0, $\frac{1}{2}$, 0) o (0, 0, $\frac{1}{2}$), para los átomos en los ejes **a**, **b** y **c**, (Figura 2.1.4). El apilamiento de las celdas unitarias para construir una estructura garantizará que un átomo en el origen de la celda unitaria aparezca en cada esquina, y que los átomos en los bordes o caras de la celda unitaria aparezcan en todos los bordes y caras de la celda.

En las figuras, el origen convencional se coloca en la esquina trasera izquierda de la celda unitaria. El eje **a** o x se representa como una proyección fuera del plano de la página, hacia el lector, el eje **b** o y apunta hacia la derecha y el eje **c** o z apunta hacia la parte superior de la página. En las proyecciones, el origen se establece en la esquina superior izquierda de la proyección de la celda unitaria. Una proyección que se encuentra con frecuencia es la perpendicular al eje **c**. En este caso, el eje **a** o x se dibuja apuntando hacia abajo (de arriba a abajo de la página) y el eje **b** o y apuntando hacia la derecha. En las proyecciones, las coordenadas x e y se pueden determinar a partir de la figura. La posición z generalmente se da en la figura como una fracción.

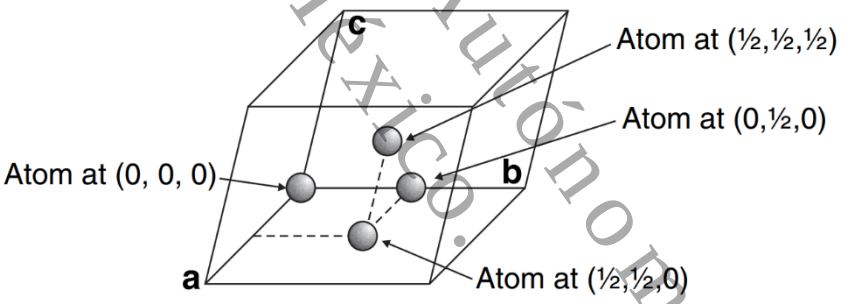


Figura 2.1.4 Átomos en las posiciones 0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}$, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0; y $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ en una celda unitaria (*Crystals and Crystal Structures*, n.d.)

2.2 Difracción de rayos X

A M. von Laue se le atribuye la caracterización de la naturaleza de los rayos X, tras su descubrimiento por Roentgen en 1895. Laue, en 1912, razonó, que si los cristales minerales estuvieran compuestos de átomos regularmente espaciados que podrían actuar como centros de dispersión de los rayos X, y si los rayos X fueran ondas electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente igual a distancias

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

interatómicas en los cristales, entonces debería ser posible difractar los rayos X con cristales. Los experimentos clásicos dirigidos por Laue para probar estas teorías establecieron la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad de la disposición de los átomos dentro de los cristales. Las estructuras cristalinas se caracterizan por una disposición sistemática y periódica de átomos (o iones) en una matriz tridimensional. Como los cristales están compuestos de átomos espaciados regularmente, cada cristal contiene planos de átomos que están separados por una distancia constante. Las distancias entre planos son características de las especies cristalinas. Los rayos X están formados por campos electrostáticos y electromagnéticos que oscilan en ciclos periódicos en planos perpendiculares entre sí y a su dirección de propagación en el espacio. Los rayos X, con longitudes de onda del orden de 10^{-3} a 10^{1} nm, se generan dentro de un tubo de rayos X al vacío mediante el bombardeo de un objetivo metálico (ánodo) con electrones de alta velocidad. Los rayos X monocromáticos utilizados para la difracción de rayos X tienen una energía y una longitud de onda finitas características para el metal objetivo en particular. La transferencia de energía desde electrones de alta velocidad a los electrones del átomo objetivo eleva a estos últimos a niveles de energía más altos, creando así momentáneamente vacantes orbitales de electrones. Estas vacantes de electrones en los átomos objetivo-excitados se llenan mediante la transferencia de electrones desde niveles de energía superiores. Cada transferencia de electrones de un estado de energía superior a uno inferior da como resultado la emisión de un cuanto de energía (fotón de rayos X) equivalente a la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición. Dado que las transferencias de electrones implican cambios cuánticos, las energías y longitudes de onda de los fotones de rayos X emitidos son finitas y características de los átomos particulares del metal objetivo. Los fotones generados por transferencia de electrones a la capa K desde la capa L se utilizan para la mayoría de las aplicaciones de difracción de rayos X. Para la mayoría de los fines prácticos, las diferencias de energía y longitud de onda entre los fotones $K\alpha 1$ (L III→K) y $K_{\alpha 2}$ (L II→K) son relativamente insignificantes. Los fotones de rayos X pueden considerarse como "paquetes" de ondas electromagnéticas monocromáticas, generadas como eventos aleatorios, que emanan hacia afuera en una matriz esférica desde su fuente puntual. Se obtiene un haz estrecho y dirigido de fotones de rayos X desplazados

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

aleatoriamente permitiendo que un segmento de ondas esféricas pase a través de un sistema colimador de ventana. (Fig. 1) El fenómeno de la difracción implica la dispersión de rayos X por los átomos de un cristal y el refuerzo de los rayos dispersos en direcciones definidas lejos del cristal. El refuerzo de los rayos

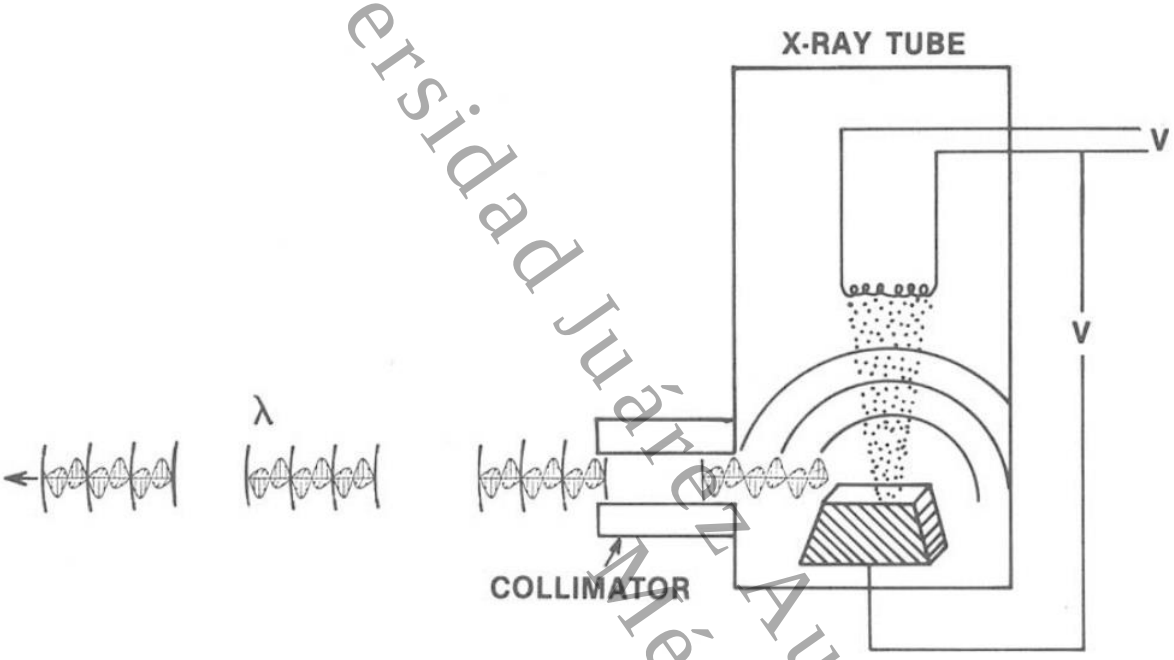


Fig. 2.2.1. Generación y colimación de rayos X (Whittig et al., 2018)

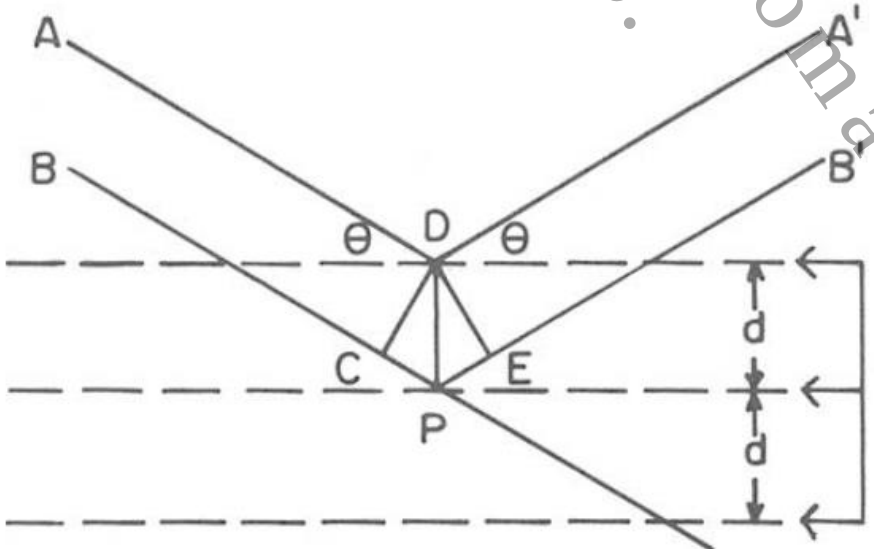


Fig. 2.2.2 Difracción de planos cristalinos según la ley de Bragg (Whittig et al., 2018)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

dispersos está cuantitativamente relacionado con la distancia de separación de planos atómicos como expresa la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad 2.2.1$$

Cuando un haz colimado de rayos X monocromáticos de longitud de onda incide en un cristal, los rayos penetran y se dispersan parcialmente desde muchos planos sucesivos dentro del cristal (Fig. 2). Para un espaciamiento interplanar dado, d, habrá un ángulo crítico, θ, en el cual los rayos dispersados desde planos sucesivos estarán en fase a lo largo de un frente a medida que abandonan el cristal. El ángulo entre la normal al frente de onda emergente y los planos atómicos será igual al ángulo entre la normal al frente de onda primario y los planos atómicos. La difracción de una sucesión de planos reticulares equidistantes da como resultado un máximo de difracción que tiene suficiente intensidad para ser registrado. Dado que no hay dos cristales que tengan exactamente las mismas distancias interatómicas en tres dimensiones, los ángulos en los que se produce la difracción serán distintivos para un cristal en particular. Las distancias interatómicas dentro de un sistema cristalino dan como resultado una matriz única de máximos de difracción, que sirve para identificar su fase cristalina (Whittig et al., 2018). Para un sistema cúbico, la distancia entre planos contiguos de una misma familia puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \qquad 2.2.2$$

En esta ecuación, a, b, y c son los parámetros de la celda unitaria y *h, k, l,* los índices de Miller del plano bajo consideración. Mediante el uso de la ley de Bragg, la ecuación para la distancia interplanar, se pueden obtener información cristalina importante. Así mismo, mediante un proceso de refinamiento de estructura cristalina que utiliza el método de Rietveld, abordado más adelante, es posible conocer el comportamiento de los parámetros cristalinos cuando el cristal es sometido a efectos internos o externos (dopaje, aplicación de presión, etc.).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANÁLISIS SEM y EDS

SEM (Microscopía electrónica de barrido)

La técnica SEM (Scaning Electron Microscopy), que también se reconoce como análisis SEM, es una herramienta eficaz en el análisis en una escala de nanómetro a micrómetro (μm). SEM funciona con un gran aumento que alcanza hasta 300.000x e incluso 1.000.000 (en algunos modelos modernos) para producir imágenes con mucha precisión de una amplia gama de materiales. La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) funciona junto con SEM para proporcionar resultados cualitativos y semicuantitativos. Ambas técnicas, juntas, tienen el potencial de introducir información fundamental sobre la composición del material de las muestras escaneadas, que no podrían proporcionar las pruebas de laboratorio comunes. El análisis se realiza a través de un equipo SEM, como se muestra en la Fig. 2.2.3 que es un dispositivo SEM Quanta muy desarrollado para ciencia de materiales. El dispositivo consta de un sistema de presión variable con capacidad para contener cualquier muestra (incluso muestras húmedas o con preparación mínima). El dispositivo permite analizar muestras con un diámetro de hasta 200 mm y una altura de 80 mm. La ampliación del dispositivo varía de 5x a 300.000 x. Los materiales que se pueden utilizar en SEM son materiales orgánicos e inorgánicos sólidos, incluidos metales y polímeros.

Figura 2.2.3 SEM Quanta device (Mohammed & Abdullah, n.d.)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Proceso de análisis SEM

SEM es una herramienta en la que se pueden ver mundos invisibles del microespacio y el nanoespacio. SEM puede revelar detalles y complejidades inaccesibles mediante microscopía óptica. Todo esto se puede lograr mediante el siguiente proceso:

a) El análisis se realizará mediante la aplicación de un haz de electrones (de alta energía) en el rango entre (100-30,000 electronvoltios). Normalmente se utiliza una fuente térmica para la emisión de electrones.

b- El tamaño del punto producido por la pistola es demasiado grande para generar una imagen nítida, por lo que el SEM está equipado con lentes para comprimir el punto y dirigir el electrón enfocado hacia la muestra. El tamaño del punto de la mayoría de los SEM es inferior a (10 nm) y los electrones recolectados de la lente final interactúan con la muestra y penetran hasta una profundidad de (1 μm) para generar las señales utilizadas para producir una imagen.

c- La imagen de la muestra se forma punto por punto dependiendo del movimiento de las bobinas de escaneo, que hacen que el haz de electrones se mueva a ubicaciones discretas en forma de líneas rectas hasta que se produce una trama rectangular en la superficie de la muestra. Todo el proceso depende del aumento requerido. En caso de que el operador solicite una imagen más ampliada, las bobinas de escaneo hacen que el haz desvíe una cruz en un área más pequeña. Cabe mencionar que la distancia de trabajo, que es la distancia desde la última lente hasta la superficie de la muestra, tiene un efecto en el aumento, lo que en el SEM moderno esto se soluciona mediante ajuste automático.

d- El detector de electrones sirve para detectar los electrones emitidos (señales) de la muestra escaneada. En ausencia de detectores, cada señal generada debido a la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra puede generar una imagen por sí sola, lo cual es incomprensible. En la producción de imágenes SEM se utilizan tanto electrones secundarios (SE) como electrones retrodispersados (BSE). Cuando se dirige un voltaje positivo a la pantalla del colector, se recolectarán tanto SE como BSE. Sin embargo, solo se recolectará BSE en caso de que se aplique voltaje negativo en la pantalla del colector.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

e- Luego, las señales se muestran en la pantalla de visualización y el operador controlará el brillo y la intensidad hasta que se obtenga una imagen razonablemente clara. En caso de que se requieran pequeños detalles dentro de la muestra, se debe aplicar una ampliación superior a (10.000x).

f- El modo de voltaje de los electrones (emitidos por la pistola) influye en los detalles proporcionados. La imagen escaneada será rica en información de la superficie si se utilizan voltajes de aceleración bajos inferiores a (5 kV). Por el contrario, los altos voltajes de aceleración, que oscilan entre (15-30 kV), que penetran debajo de la superficie, harán que la señal reflejada desde la superficie transporte detalles sobre el interior de la muestra.

g- La imagen parcialmente tridimensional obtenida de SEM depende de la visualización de la topografía de la muestra en términos de (forma, tamaño y textura de la superficie). Y esto depende del número de EEB y SE. Sorprendentemente, el ángulo de inclinación de la superficie de la muestra influye directamente en el aumento de las cifras antes mencionadas y, por tanto, en el contraste topográfico. Una inclinación (o también llamada ángulo de inclinación) de más de 50° a 70° eleva el número de señales BSE y SE al máximo.

Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)

Los rayos X se generan cuando el haz de electrones, que se emite desde la pistola, penetra e interactúa con el volumen debajo de la superficie de la muestra. El principio está muy bien definido en física: cuando los electrones entran en el campo de Coulomb de una muestra, se desacelera y la pérdida de energía del electrón se emite en forma de fotón. Entonces, el mismo principio funciona en el análisis SEM y se emitirán fotones de rayos X. Esos fotones tienen energías particulares de los elementos de la muestra; estos proporcionarán al SEM las capacidades llamadas rayos X característicos. La medición de la intensidad de los rayos X proporciona el esquema de cuantificación; Heinrich ilustró esto en su publicación (Quantitative Electron Probe Microanalysis) en 1968 (Heinrich et al., n.d.). Se convirtió en un estándar para el campo de los rayos X en desarrollo. Lo que faltaba en aquel momento era la identificación de varias cosas: 1. Era esencial la determinación de los factores de corrección cuando se mide la penetración y la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

dispersión de los electrones. 2. Absorción de rayos X. 3. Conversión de la intensidad de los rayos X a concentración relativa. El desarrollo del espectrómetro de energía dispersiva (EDS) resolvió muchos problemas asociados con el campo de la sonda electrónica. Heinrich participó en el proceso de introducción de EDS en el campo de los rayos X. En este campo se llevaron a cabo muchos estudios y trabajos para desarrollar el campo de rayos X o campo de sondas de electrones. Los más eficientes son el desarrollo de software y una referencia a materiales estándar de microanálisis. En la Fig. 2.2.4. se presenta una imagen esquemática para mostrar el sistema de detección de rayos X (detector de estado sólido). El detector EDS asume la responsabilidad de separar las características de rayos X de varios elementos dentro de la muestra en un espectro de energía. Luego, el software del sistema EDS analizará el espectro para determinar la amplitud de un elemento específico (la energía de los fotones se convertirá en señales eléctricas). Finalmente, los mapas de composición química de los elementos se pueden determinar tanto cualitativa como cuantitativamente. El procedimiento de análisis cuantitativo de la muestra escaneada utilizando un instrumento SEM equipado con EDS implica los siguientes pasos:

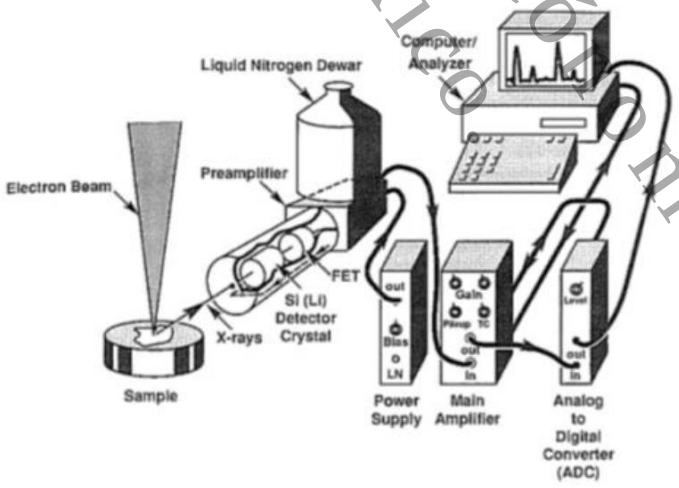


Figura 2.2.4 Imagen esquemática del espectrómetro de dispersión de energía.(Mohammed et al., 2018)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

a- Determinación del problema; en otras palabras, cuál es exactamente el propósito del análisis: medición del gradiente de composición o simplemente composición química de la muestra

b- Un análisis cualitativo de la muestra para determinar diferentes elementos dentro de la muestra.

c- Preparación de la muestra: la muestra debe ser plana y pulida con un espesor menor a (0.1 μm). Esto no aparecerá al microscopio.

d- La muestra pulida debe mantenerse antes del análisis en un ambiente seco para disminuir cualquier contaminación acumulada en su superficie.

e- Realizar el análisis cuantitativo midiendo las intensidades de rayos X de cada elemento de la muestra.

f- Realizar correcciones cuantitativas para producir concentración numérica a través del software.

La evolución más reciente de SEM es el proceso de generación de imágenes digitalmente. Seguido de la visualización de las imágenes en la pantalla de la computadora. La EDS añadió las ventajas de evaluar la composición de varios elementos de la muestra con la ayuda de un programa informático. Estos últimos facilitan todo el proceso operativo; convierte la intensidad de la relación de rayos X en composiciones químicas en unos pocos segundos, además de aumentar el rendimiento del análisis cuantitativo.(Mohammed et al., 2018)

2.3 Refinamiento de estructuras por Método de Rietveld

Para refinar estructuras cristalines, existen una variedad de softwares especializados que utilizan el método de Rietveld. Así, se pueden nombrar, Gsas, Topas, Fulprof, etc, algunos son libres (Gsas, Fulprof) y otros comerciales. Un refinamiento Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende que la estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

La forma de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura ideal es la siguiente.

El conocimiento del grupo espacial y los parámetros reticulares conduce a generar la colección de picos que conforman el patrón. Por aplicación de la Ley de Bragg, se obtiene de manera sistemática la lista de posiciones $2\theta_k$ de los picos posibles. Las intensidades integrales de todos los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos. Con esta información, se selecciona una ecuación $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. Luego presentamos los modelos de forma de picos más empleados, los dos más sencillos son las campanas de Gauss y de Lorentz (la curva gaussiana crece algo más verticalmente que la lorentziana). La intensidad y_{ci} calculada en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \qquad (1)$$

Las variables en (1) significan lo siguiente: s es un factor de escala; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma de los picos, centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$; P_k describe la textura; A es el factor de absorción (constante en la geometría de Bragg-Brentano) y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$. Los índices k e i recorren, respectivamente, los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

picos de difracción y los puntos del patrón. Naturalmente, la contribución del pico con máximo en $2\theta_k$, sólo es apreciable en posiciones cercanas a este máximo. En los programas habituales, esta contribución se desprecia más allá de unas pocas veces la anchura de los picos. En la ecuación (1) resume la dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros. Por ejemplo, el factor de estructura está determinado por las posiciones y los factores de dispersión de todos los átomos de la celda elemental, la función de forma de los picos depende del espectro energético del haz incidente, de la perfección y forma de los microcristalitos y de un número de parámetros instrumentales.

La idea general del refinamiento por mínimos cuadrados es como sigue. Se calcula el residuo S_y:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

donde y_i es la intensidad experimental y y_{ci} la intensidad calculada

En esta expresión y_i son las intensidades experimentales del patrón de difracción y w_i son los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente se adopta el criterio $w_i = \frac{1}{y_i}$.

La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{ci}. El problema es, entonces, encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el mínimo valor posible. Durante el proceso de refinamiento, un parámetro estadístico que indica que el ajuste de la curva teórica es óptimo, es χ^2, que es llamada bondad del ajuste y está ligada a la desviación estándar estimada o incertidumbre estándar σ:

$$\chi^2 = \frac{1}{N}\sum_i^N \frac{(y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sigma^2(y_{o,i})}, \text{ con: } \sigma^2(y_{o,i}) = \langle (y_{o.i} - \langle y_{o.i} \rangle)^2 \rangle$$

Donde N es el número de datos, $y_{c,i}$, es la intensidad calculada para el i-ésimo dato, $y_{o,i}$, es la correspondiente intensidad observada experimentalmente. Un valor de χ^2 igual a la unidad es lo óptimo para un buen ajuste, pero valores mayores a uno y menores a 5 son

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

aceptables (Toby, 2006). Si, por el contrario, se obtienen valores menores a la unidad, esto es indicativo de un exceso de parámetros sin aporte estadístico o, bien, de un difractograma de baja calidad (pocos datos).

2.4 Comportamiento magnético de los materiales

El magnetismo de los materiales está asociado a los átomos que poseen espines desapareados, en particular, esto se cumple con los metales de transición y los elementos de las tierras raras. El comportamiento que adquieren los materiales, con momentos magnéticos asociados al movimiento angular y orbital electrónico, cuando son sometidos a cambios de temperaturas, son muy variados y pueden ser utilizados para aplicaciones tecnológicas, tales como la magnetorresistencia, fenómeno usado para el almacenamiento de información en discos duros (Gu et al., 2013) .

Las perovskitas de tipo ABO_3 poseen una riqueza de comportamientos magnéticos. Entre ellos, el óxido de rutenio, $SrRuO_3$ (SRO) ha ganado mucha atención debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas. Este sistema es el único metal ferromagnético conocido entre los óxidos *4d*. SRO cristaliza en una estructura ortorrómbica tipo $GdFeO_3$ con grupo espacial Pbnm. A bajas temperaturas, el SRO exhibe un comportamiento similar al de Fermi-líquido, mientras que a temperaturas más altas presenta un ferromagnetismo metálico itinerante. Estudios anteriores han establecido que el transporte y las propiedades magnéticas de este compuesto son muy sensibles a la morfología de la superficie, temperatura de crecimiento y tensión inducida por el sustrato.(Kaur et al., 2014)

La perovskita SRO es un ferromagnético metálico (FM) con temperatura de Curie T_C = 160 K. El ferromagnetismo en SRO se origina en el orbital Ru *4d* deslocalizado y el momento magnético ordenado varía de 0,8 a 1,6 μB/Ru, que es menos de 2 μB, correspondiente a la configuración de bajo espín de los electrones $4d^4$. La alta densidad de estados en el nivel de Fermi respalda el ferromagnetismo itinerante tipo Stoner en SRO.(Sarkar et al., 2015)

A continuación, se describen los ordenamientos magnéticos más comunes encontrados en los materiales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

2.5 Paramagnetismo

Las sustancias que tienen una susceptibilidad magnética positiva son llamadas paramagnéticas, éstas aparecen en:

1. Átomos, moléculas, defectos de la red que poseen un número impar de electrones puesto que, en este caso, el espín total del sistema no puede ser nulo. Ejemplos: átomos libres de sodio, óxido nítrico gaseoso (NO); radical orgánicos libres, tal como el trifenilmetilo $C(C_6H_5)_3$; centros F, en haluros alcalinos.
2. Átomos libres y iones que contienen una capa interna incompleta; elementos de transición; iones que tienen la misma estructura electrónica que los elementos de transición; elementos de las tierras raras y actínidos. Ejemplo: Mn2+, Gd3+, U4+. Muchos de estos iones, aunque no siempre, son paramagnéticos cuando forman un sólido.
3. Unos pocos compuestos que contienen un número par de electrones, tales como el oxígeno molecular y algunos radicales orgánicos dobles.
4. Metales.

Teoría cuántica del paramagnetismo

El momento magnético de un átomo o un ion en el espacio libre viene dado por

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{J} = -\mathrm{g}\mu_B\mathbf{J} \qquad 2.5.1$$

Donde el momento angular total $\hbar\mathbf{J}$ es la suma de los momentos magnéticos angulares orbital $\hbar\mathbf{L}$ y de espín $\hbar\boldsymbol{S}$.

La constante γ es la relación entre el momento magnético y el momento angular, y se conoce con el nombre de razón giromagnética o razón magnetomecánica. En los sistemas electrónicos se define una magnitud g llamada factor g o factor de desdoblamiento espectroscópico:

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar \qquad 2.5.2$$

Para un espín electrónico $g = 2.0023$, tomándose normalmente el valor 2.00. Para un átomo libre con momento angular orbital, el factor g, viene dado por la ecuación de Landé

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad 2.5.3$$

El magnetón de Bohr μ_B se define por $\frac{e\hbar}{2mc}$ en unidades CGS y por $\frac{e\hbar}{2m}$ en el SI. Es prácticamente igual al momento magnético de un electrón libre.

Los niveles de energía del sistema en una campo magnético son

$$U = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} = m_J g\mu_B B \qquad 2.5.4$$

donde m_J es el número cuántico azimutal y tiene los valores J, J-1, … , -J. Para un espín único, sin momento orbital, tenemos $m_J = \pm\frac{1}{2}$ y $g = 2$, de donde $U = \pm\mu_B B$. El desdoblamiento aparece en la figura 2.

Si el sistema sólo tiene dos niveles, las poblaciones en el equilibrio térmico son, con $\tau \equiv K_B T$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\frac{\mu B}{\tau}}}{e^{\frac{\mu B}{\tau}}+e^{-\frac{\mu B}{\tau}}} \qquad 2.5.5$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\frac{\mu B}{\tau}}}{e^{\frac{\mu B}{\tau}}+e^{-\frac{\mu B}{\tau}}} \qquad 2.5.6$$

donde N_1 y N_2 son poblaciones de los niveles inferior y superior, respectivamente, y $N=N_1$ y N_2, el número total de átomos. Las poblaciones relativas se representan en la figura 3.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

La proyección del momento magnético del estado superior sobre la dirección del campo es $-\mu$ y la del estado inferior μ. La magnetización resultante para N átomos por unidad de volumen es

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu \text{tgh} x \qquad 2.5.7$$

Donde $x \equiv \frac{\mu B}{K_B T}$

Para $x \ll 1$, tgh $x \cong x$ y tenemos

$$M \cong N\mu(\frac{\mu B}{K_B T}) \qquad 2.5.8$$

Un átomo con momento angular de número cuántico J, situado en un campo magnético, posee 2J + 1 niveles de energía igualmente espaciados. La magnetización (figura 4) vale

$$M = N\text{gJ}\mu_B B_J(x)\,, \qquad (x \equiv \frac{\text{gJ}\mu_B B}{K_B T})\,, \qquad 2.5.9$$

donde B_J es la función de Brillouin definida por

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{(2J+1)x}{xJ}\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right), \qquad 2.5.10$$

La ecuación 2.5.7 es un caso particular de 2.5.10 cuando $J = \frac{1}{2}$

Para $x \ll 1$, se tiene

$$\text{cothx} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots\,, \qquad 2.5.11$$

y la susceptibilidad es

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$\frac{M}{B} \cong \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_BT} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K_BT} = \frac{C}{T}\,, \qquad 2.5.12$$

donde *p* es el número efectivo de magnetones de Bohr definido por

$$p \equiv g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}\,. \qquad 2.5.13$$

La constante C se denomina constante de Curie. La ecuación 2.5.12 se conoce como ley de Curie. Se indican en la figura 2.5.5 los resultados para los iones paramagnéticos de una sal de gadolinio.

Reglas de Hund

Las reglas de Hund aplicadas a los electrones de una determinada capa de un átomo, afirman que los electrones ocupan los orbitales de manera tal que, en el estado fundamental, se caracterizan por los puntos siguientes:

1. El valor del espín total S es el máximo permitido por el principio de exclusión.
2. El valor del momento angular orbital L es el máximo compatible con este valor de S.
3. El valor del momento angular total J es $|L-S|$ cuando la capa no llega a estar llena hasta su mitad y L+S cuando se sobrepasa esta mitad (cuando la capa está justamente media llena, L=0, de donde J=S). (Kittel Charles, 2003)

2.6 Ferromagnetismo (Ley de Curie Weiss)

Un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontaneo incluso en ausencia de campo magnético. El momento magnético “espontaneo” sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular. El orden no es necesariamente simple; todas las disposiciones representadas

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

en la figura 2.6.1, excepto el antiferromagnético simple tienen un momento magnético espontaneo llamado generalmente momento de saturación.

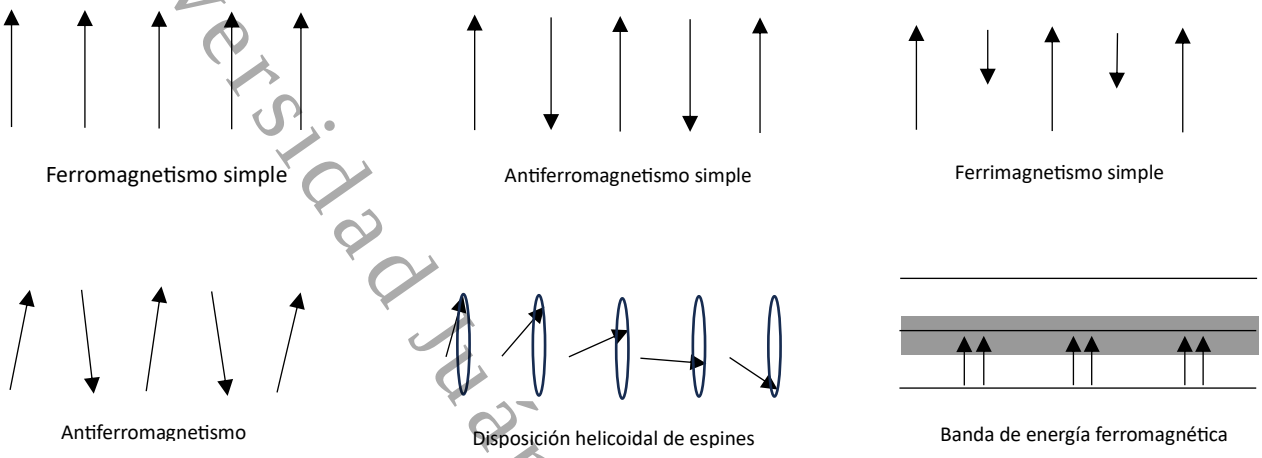


Figura 2.6.1. Posibles disposiciones ordenadas de los espines electrónicos.

Consideremos un paramagnético con una concentración de N iones de espín S. Si existe una interacción interna que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos, se tiene un ferromagnético. Postulemos esa tal interacción y llamémosla campo de canje o intercambio. El efecto orientador del campo de canje o intercambio se ve contrapuesto por la agitación térmica y a temperaturas elevadas el orden de los espines se destruye.

Consideremos el campo de intercambio como equivalente a un campo magnético $\boldsymbol{B_E}$. El valor de dicho campo puede llegar a valer hasta 10^7 gauss (10^3 teslas). Admitimos que $\boldsymbol{B_E}$ es proporcional a la magnetización **M**.

La magnetización se define como el momento magnético de la unidad de volumen, a menos que no se especifique lo contrario, se toma para la magnetización su valor en el equilibrio térmico en el campo $\boldsymbol{B_E}$ a la temperatura T. Si el cuerpo posee dominios (regiones imanadas en diferentes direcciones) nos referimos a la magnetización dentro de un dominio.

En la aproximación del campo medio, admitiremos que cada átomo magnético está sometido a un campo proporcional a la magnetización

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$\boldsymbol{B}_E = \lambda \boldsymbol{M}\ , \qquad 2.6.1$$

siendo λ una constante independiente de la temperatura. Según la ecuación 2.6.1 cada espín sufre la magnetización media debida a todos los otros espines. En realidad, solo puede sufrir la influencia de sus vecinos próximos, pero nuestra simplificación es conveniente dentro de una primera aproximación.

La temperatura de Curie T_c es la temperatura por encima de la cual desaparece la magnetización espontánea; separa la fase paramagnética desordenada para $T > T_c$ de la fase ordenada ferromagnética a $T < T_c$. Puede encontrarse T_c en función de λ. Consideremos la fase paramagnética: un campo aplicado B_a originará una magnetización finita que, a su vez, engendrará un campo finito de canje B_E. Si χ_P es la susceptibilidad paramagnética

$$\text{(CCS)} \qquad M = \chi_P (B_a + B_E)\ ; \qquad \text{(SI)}\ \mu_0 M = \chi_P (B_a + B_E) \qquad 2.6.2$$

La magnetización puede escribirse en la forma del producto de una susceptibilidad constante por un campo solamente cuando la fracción de los espines alineados es pequeña: es aquí cuando interviene la hipótesis de que la muestra se encuentra en la fase paramagnética.

La susceptibilidad paramagnética viene dada por la ley de Curie $\chi_P = \frac{C}{T}$, donde C es la constante de Curie. Utilizando 2.6.1 y 2.6.2 , MT=C($B_a + \lambda M$) y

$$\text{(CGS)} \qquad \chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{(T - C\lambda)}\ . \qquad 2.6.3$$

La susceptibilidad 2.6.3 tiene una singularidad a $T = C\lambda$. A esta temperatura (y por debajo) existe una magnetización espóntanea ya que si χ es infinita podemos tener *M* infinita para B_a igual a cero. De 2.6.3 se deduce la ley de Curie-Weiss

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

(CGS) $$\chi = \frac{C}{T-T_C}\ ;\ T_c = C\lambda\ .$$ 2.6.4

Esta expresión da buena cuenta de la variación observada de la susceptibilidad en la región paramagnética por encima del punto de Curie. (Kittel Charles, 2003)

2.7 Antiferromagnetismo

En un ordenamiento antiferromagnético los espines se disponen antiparalelamente con un momento resultante cero por debajo de la temperatura de Néel. La susceptibilidad de un antiferromagnético no se hace infinita a $T = T_N$, pero presenta un codo débil como el de la figura 2.7.1

Un antiferromágnetico es un caso especial de un ferrimagnético para el que las dos sub-redes A y B tienen la misma magnetización de saturación. Así, en

(CGS) $$\chi = \frac{M_A+M_B}{B_a} = \frac{(C_A+C_B)T-2\mu C_A C_B}{T^2-T_r^2}\ ,$$ 2.7.1

$C_A = C_B$ y la temperatura de Néel en la aproximación del campo medio vale

$$T_N = \mu C\ ,$$ 2.7.2

donde C se refiere a una sola sub-red. La susceptibilidad en la región paramagnética $T > T_N$, se obtiene a partir de 2.7.1

$$\chi = \frac{2CT-2\mu C^2}{T^2-(\mu C)^2} = \frac{2C}{T+\mu C} = \frac{2C}{T+T_N}\ .$$ 2.7.3

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los resultados experimentales a $T > T_N$ son de la forma

(CGS) $$\chi = \frac{2C}{T+\theta} \qquad 2.7.4$$

Valores de $\frac{\theta}{T_N}$ del orden de la magnitud observada pueden obtenerse teniendo en cuenta las interacciones con los segundos vecinos más próximos y se consideran disposiciones en sub-redes. Si se introduce un campo medio constante $-\varepsilon$ para describir interacciones dentro de una sub-red, ocurre que $\frac{\theta}{T_N} = \frac{(\mu+\varepsilon)}{(\mu-\varepsilon)}$ (Kittel Charles, 2003).

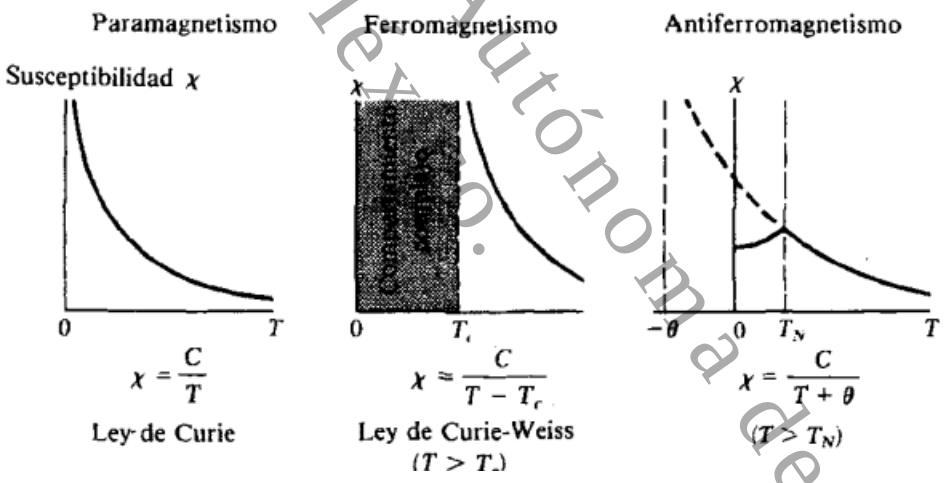


Figura 2.7.1 Influencia de la temperature sobre la susceptibilidad magnética en cuerpos para ferro y antiferromagnéticos. En un antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel, los espines se orientan antiparalelamente. La susceptibilidad alcanza su máximo valor a T_N a la que se observa un codo marcado en la curva de χ en función de *T*. La transición se marca igualmente por los picos de la capacidad calorífica y del coeficiente de dilatación térmica.(Kittel Charles, 2003)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Obtención de las muestras por reacción en estado sólido

El método empleado para la síntesis de las muestras cerámicas en polvo, tanto de la base, como aquellas de media y alta entropía, fue el de reacción en estado sólido. Para ello, se pesan estequiométricamente los reactivos (todos marca Aldrich y con pureza 99.99% como mínimo, para obtener muestras de 1gr de masa.

Se sigue la estequiometría siguiente a partir de la base $SrRuO_3$

- $SrRu_{1/2}Ti_{1/2}O_3$
- $SrRu_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$
- $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$

Se utilizan los siguientes reactivos listados en la tabla 3.1:

TABLA 3.1

Reactivos	Pureza	Marca
$SrCO_3$	99.99%	Aldrich
RuO_2	99.99%	Aldrich
TiO_2	99.995%	Aldrich
MnO_2	99.99%	Aldrich
Fe_2O_3	99.995%	Aldrich
Nb_2O_5	99.99%	Aldrich

Posteriormente, cada muestra se somete a un proceso de pulverizado, para aumentar la superficie de reacción, y finalmente se calcina para eliminar los carbonatos de los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

reactivos. El proceso de pulverización se aplicó a cada muestra agregando los cationes en el siguiente orden: Ru, RuTi Mn, RuTiMnFeNb, después se realiza una compactación con una prensa hidráulica aplicando 2 toneladas de presión para obtener discos de 6mm de diámetro y 1mm de espesor. De este modo, se obtuvo un lote de 3 muestras, cada muestra con un peso de 3g.

Para realizar la sinterización, las muestras reciben un proceso térmico en un horno Carbolite, que mantienen un control preciso de temperaturas hasta 1200°C. Cada muestra se somete a una temperatura máxima diferente dependiendo de la cantidad de cationes que contenga la muestra. Para el caso de la muestra base, $SrRuO_3$, se utilizó la rampa térmica inicial que contempla la descarbonatación a temperatura baja y posteriormente se somete a una rampa térmica para sinterización de los granos a temperatura cercano a las 900° C. Para el caso de las nuestras con iones dopantes cuyos radios iónicos son ligeramente distintos (diferencia menor al 15%) se utilizaron las mismas velocidades de calentamiento y de enfriamiento, variando únicamente la temperatura máxima, que para estos casos fue de 1200° C.

3.2 Análisis estructural y de fases mediante difracción de rayos x.

Para dilucidar el comportamiento que adquieren los parámetros de la celda cristalina durante el proceso de transformación del $LaCrO_3$ hacia un sistema de alta entropía, se utilizó difractometría de rayos x y refinamiento por el método de Rietveld. Cada muestra policristalina, correspondientes a los distintos números de cationes, fueron finamente pulverizadas y analizadas en un Difractómetro Bruker D2 Phaser, que usa una radiación monocromática, λ_{Cu} = 1.5 Å. Para la obtención de cada uno de los difractogramas, el equipo, previamente alineado, se ajustó a las siguientes condiciones de medición: Voltaje 30 kV, corriente 10 mA, barrido angular 10 a 80 grados, tamaño de paso angular 0.02, tiempo de paso de 0.5 s. El análisis de los datos se llevó a cabo mediante el software DIFFRAC EVA, que maneja una base de datos PDF (Pattern Diffraction File) actualizada. El refinamiento de cada estructura se llevó a cabo mediante el uso del software libre

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Gsas II. Se utilizó el software libre VESTA para analizar los cambios estructurales después del refinamiento teniendo como entrada el archivo de extensión CIF (Crystallographic Information File) ya refinado. La descripción, grosso modo, del proceso de refinamiento se detalla a continuación.

3.3 Refinamiento Rietveld usando GSAS II

Usando el programa de refinamiento GSAS II, nos dirigimos a la pestaña de **Import** y cargamos el archivo a leer. Una vez hecho esto, continuamos creando la fase usando el archivo **cif** del sistema de estudio. Si el sistema es dopado, habrá que editar el cif para agregar el átomo sustituido. Se ajusta el **Background** con coeficiente 10 y posteriormente se procede a hacer el refinamiento Rietveld, refinando los parámetros en el siguiente orden:

Nos dirigimos a **Sample Parameters** marcando la casilla **Sample displacement** y se procede a hacer click en la acción **refinar** o el comando **Ctrl+R**, saldrá un letrero donde indica una mejora en χ^2 que preferentemente debe ser $\chi^2 < 3$. Desmarcamos el parámetro anterior y procedemos a marcar el parámetro **Zise** en la pestaña **Data**. Se desmarca el parámetro anterior, acción que haremos cada que refinemos un parámetro. Procedemos a refinar los siguientes parámetros: **microstrain**, **Hydrostatic**. Nos dirigimos a **Intrument Parameters** y refinamos en el siguiente orden **Zero, W, V, X, Y, Z, U, L2, L1** y **L.** Se repite el proceso hasta obtener el valor deseado menor a 3.

3.4 Morfología y composición vía SEM y EDS

Con la finalidad de analizar la composición de cada muestra, su morfología, así como el tamaño promedio de los granos que las componen, se llevó a cabo un análisis de microscopia electrónica de barrido SEM y espectroscopía de rayos x de energía dispersiva EDS.

Para determinar el tamaño de grano promedio se utilizó el software Image J, con una estadística de datos que emplea una curva de distribución normal con un numero de datos de 90 entradas, aproximadamente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3.5 Magnetometría MvsT (ZFC y FC) y MvsH

El sistema base $SrRuO_3$ posee un magnetismo que proviene del ion Ru^{3+}, los cuales se ordenan antiferromagnéticamente a T_N = 160 K. Para determinar el comportamiento de la temperatura de transición AFM, así como la magnitud de los momentos magnéticos por celda unitaria como respuesta a la sustitución progresiva de cada uno de los diferentes tipos de iones dopantes, se llevaron a cabo las siguientes mediciones:

1. Mediciones de magnetización como función de la temperatura, M(T) a campo constante, H = 500 Oe, desde temperatura ambiente hasta alrededor de 100 K.
2. Mediciones de magnetización como función del campo magnético aplicado, M(H), denominadas curvas de histéresis, a dos diferentes temperaturas constantes, una mayor a T_N y otra menor.

   En ambos tipos de mediciones, se empleó un magnetómetro Quantum Design de muestra vibrante (VSM). Las condiciones de medición fueron las siguientes: Para mediciones M(T, H =200 Oe), El tamaño de paso térmico fue de 10 K. La masa de cada nuestra en polvo fueron las siguientes:

Muestra	**Masa (mg)**
Ru	44
RuTiMn	12.4
RuTiMnFeNb	12.6

Para las medidas de M(H, T = cte) se usaron las mismas muestras con tamaño de paso magnético de 2KOe, desde 0 hasta 20 KOe.

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) emplea un conjunto de bobinas gradiómetros de primer orden basado en un disco y un motor de transporte lineal de alta resolución que permite que el PPMS funcione como un magnetómetro sensible. El

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

momento magnético estático (CC) de la muestra se puede medir en función de la temperatura o el campo. Con un tiempo promedio típico de 1 segundo por dato, las tasas de adquisición de datos son comparativamente rápidas. Además, son posibles mediciones en función del barrido de la temperatura o del campo de medición. Un conjunto incluido de soportes de muestras estándar permite mediciones de una amplia variedad de tamaños y morfologías de muestras, tales como: pequeños monocristales, películas delgadas (se pueden orientar con el campo aplicado dentro o fuera del plano de la película), piezas policristalinas sinterizadas y polvos sueltos.

Fig. 3.2.1 Módulo VSM

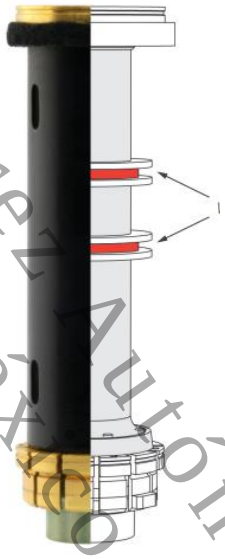


Figura 3.2.2 Vista esquemática de los componentes internos del conjunto de bobinas VSM que muestra las vueltas de cable que componen el gradiómetro de primer orden.

El principio bajo el cual opera el magnetómetro VSM, es el siguiente;

Se aplica un campo magnético constante, posteriormente, la muestra se hace vibrar dentro del campo y se mide la variación del flujo magnético.

Para el análisis de los datos de M(T, H = cte) y M(H, T= cte) se utiliza el software origin 2018 para analizar los comportamientos FM o AFM según sea su comportamiento.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En este capítulo se presentan, analizan y discuten, de forma estructurada, cada uno de los resultados observacionales que fueron generándose para lograr una síntesis exitosa, así como los relacionados al incremento de la entropía configuracional extraídos mediante mediciones estructurales y magnéticas.

4.1 Síntesis

La técnica de reacción en estado sólido utilizada para sintetizad cada una de las muestras que se estudiaron en este trabajo, resultó ser muy exitoso, permitiendo la obtención de muestras de alta pureza. El procedimiento consistió en lo siguiente: como primer paso, los reactivos: $SrCO_3$, RuO_2, TiO_2, MnO_2, Fe_2O_3 y Nb_2O_5, (Aldrich de alta pureza, ver tabla 3.1) fueron pesados estequiométricamente de acuerdo con las composiciones: $SrRuO_3$, $SrRu_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$, y $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$. Para el cálculo, se utilizaron los datos mostrados en las siguientes tablas.

Elementos	Masa atómica (g/mol)
Sr	87.62
Ru	101.07
Ti	47.867
Mn	54.938
Fe	55.845
Nb	92.906
O	15.999
C	12.011

Elemento	Masa atómica a 1/2 (g/mol)	Masa atómica a 1/3 (g/mol)
Sr	43.81	29.207
Ru	50.535	33.690
Ti	23.9335	15.956
Mn	27.469	18.313
Fe	27.9225	18.615
Nb	46.453	30.969

Elemento	Masa atómica a 1/4 (g/mol)
Sr	21.905
Ru	25.2675
Ti	11.96675
Mn	13.7345
Fe	13.96125
Nb	23.2265

Reactivos	Masa total (g/mol)
$SrCO_3+RuO_2$	280.696
$SrCO_3+1/2RuO_2+11/2TiO_2$	254.0945
$SrCO_3+1/3RuO_2+1/3TiO_2+1/3MnO_2$	247.584
$SrCO_3+1/4RuO_2+1/4TiO_2+1/4MnO_2+1/4Fe_2O_3$	262.517

Como ejemplo, para el caso del sistema de tres cationes, se obtuvo:

División	Masa proporcional (g/mol) para 3g
SrCO3/Masa total(3g)=	1.789
$1/3RuO_2$/Masa total(3g)=	0.537
$1/3TiO_2$/Masa total(3g)=	0.323
$1/3MnO_2$/Masa total(3g)=	0.351
TOTAL	3.000

Posteriormente, cada una de las muestras fueron sometidas a un proceso de calcinación alrededor de 700° C para eliminar carbonatos. Este proceso tuvo una duración de 5 hrs, esto con la finalidad de dar tiempo a los procesos de la descomposición inicial de los reactivos. Las muestras en polvo, así obtenidas fueron nuevamente pulverizadas por un tiempo de aprox. 2 hrs. por muestra, en un mortero de ágata, esta vez muy finamente para facilitar el contacto entre granos.

Como siguiente paso, cada muestra recibió una serie de 3 tratamientos térmicos de sinterizado de los granos, la base con una Tmáx de 1200C, y las muestras con 2, 3, 4 y 5 cationes, una temperatura de 1200° C. Esto es así, dado que los cationes dopantes tienen radios ligeramente distintos y por tanto el espacio de la celda debe, principalmente expandirse, para poder asimilar los cationes. La ruta térmica empleada puede verse en la Fig. 4.1. Cabe notar que después de intentos de prueba y error, se notó que la velocidad de enfriamiento requiere de ser mayor que la velocidad de calentamiento, esto

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

para permitir una especie de templado y “congelamiento” de la fase cristalina formada a alta temperatura.

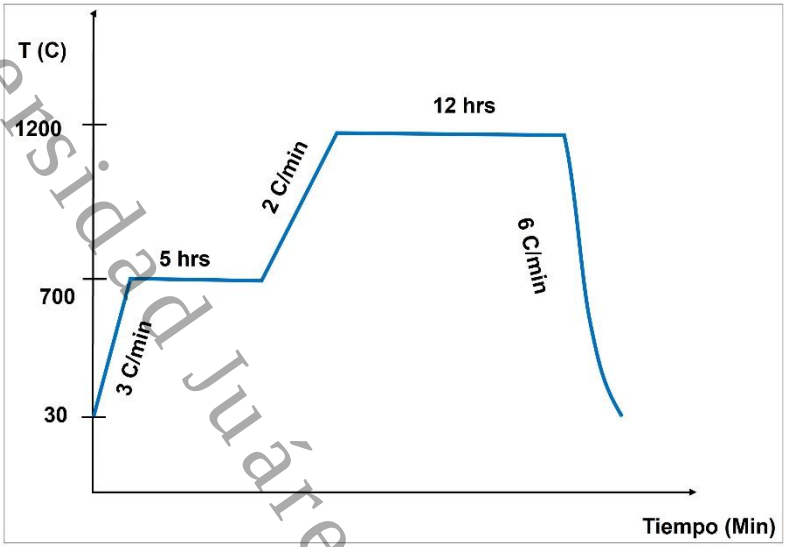


Fig. 4.1. Proceso térmico para la sinterización de la muestra base $SrRuO_3$.

Es importante mencionar que, todas las muestras recibieron un total de 4 tratamientos térmicos, realizando mediciones de difracción de rayos x después del segundo y tercer tratamiento, esto para determinar que la fase cristalina correspondiente al sistema ortorrómbico del sistema base se desarrollara completamente. Finalmente, en el cuarto tratamiento, cada muestra fue pulverizada y compactada en una prensa de dados de 6mm de diámetro, aplicando 1.5 toneladas, y sometida nuevamente el proceso térmico, lo anterior permitió una mejor sinterización final, tal como lo demuestra el análisis de difracción de rayos x en la siguiente sección.

4.2 Caracterización estructural

Una vez que las muestras fueron sintetizadas, se procedió a analizar las fases cristalinas presentes en cada una de ellas. Para ello, se sometieron a mediciones de difracción de rayos x con las condiciones descritas anteriormente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Para el sistema base, el difractograma de rayos x (ver Fig. 4.2), corresponde a una fase pura de $SrRuO_3$, con alta cristalinidad sin la presencia de fases secundarias.

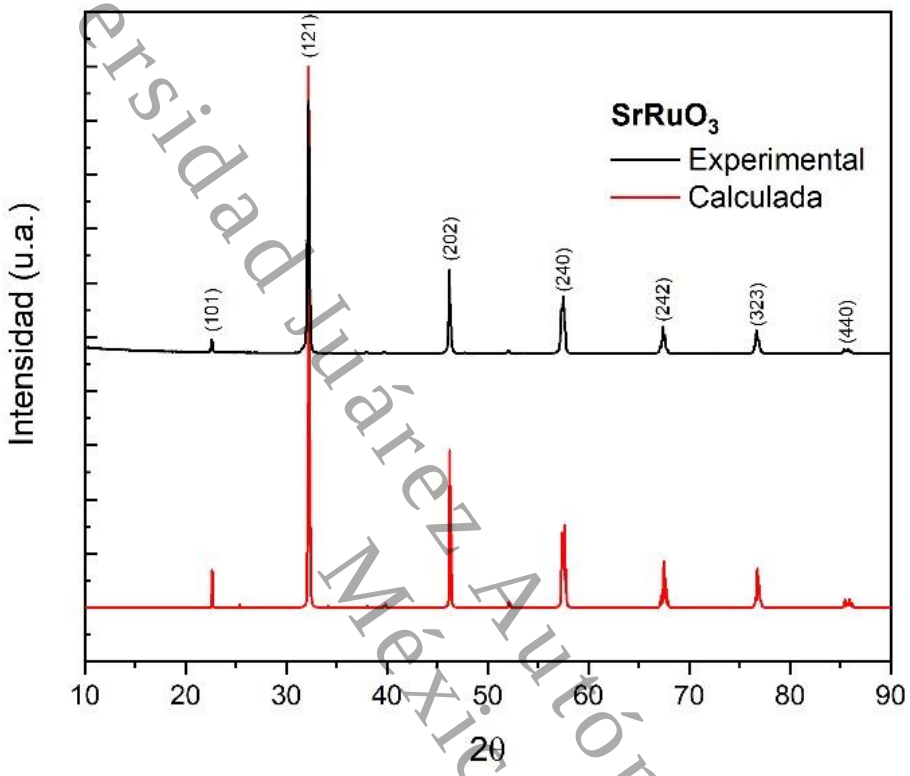


Fig. 4. 2 Difractograma de rayos x, experimental (este trabajo) y reportado (COD: 1533613) para la muestra $SrRuO_3$ indicando los índices de Miller de cada uno de los máximos de difracción.

Para el sistema base, los planos que difractan son los siguientes: (101), (121), (202), (240), (242), (323) y (440), siendo el plano (121) el de mayor intensidad. Estos picos de difracción corresponden al sistema ortorrómbico, grupo espacial Pmna (No. 62) y quedan designados con el numero identificador 1533613 en la base de datos abierta COD (Crystallography Open Database).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Las muestras con cationes Ru, RuTiMn, y RuTiMNFeNb, fueron sometidas a difracción de rayos x del mismo modo que la muestra base. Los resultados pueden verse en la figura 4.3. Es notable el hecho de que, para todas estas muestras, el difractograma coincide en todos los picos con los correspondientes a la muestra base, sin presencia de fases de impurezas. Esto es un fuerte indicador de que, durante el dopaje con los cinco cationes, la estructura cristalina fue preservada en simetría y en distribución espacial de los iones que la conforman. Este hecho es característico de los sistemas de alta entropía configuracional.

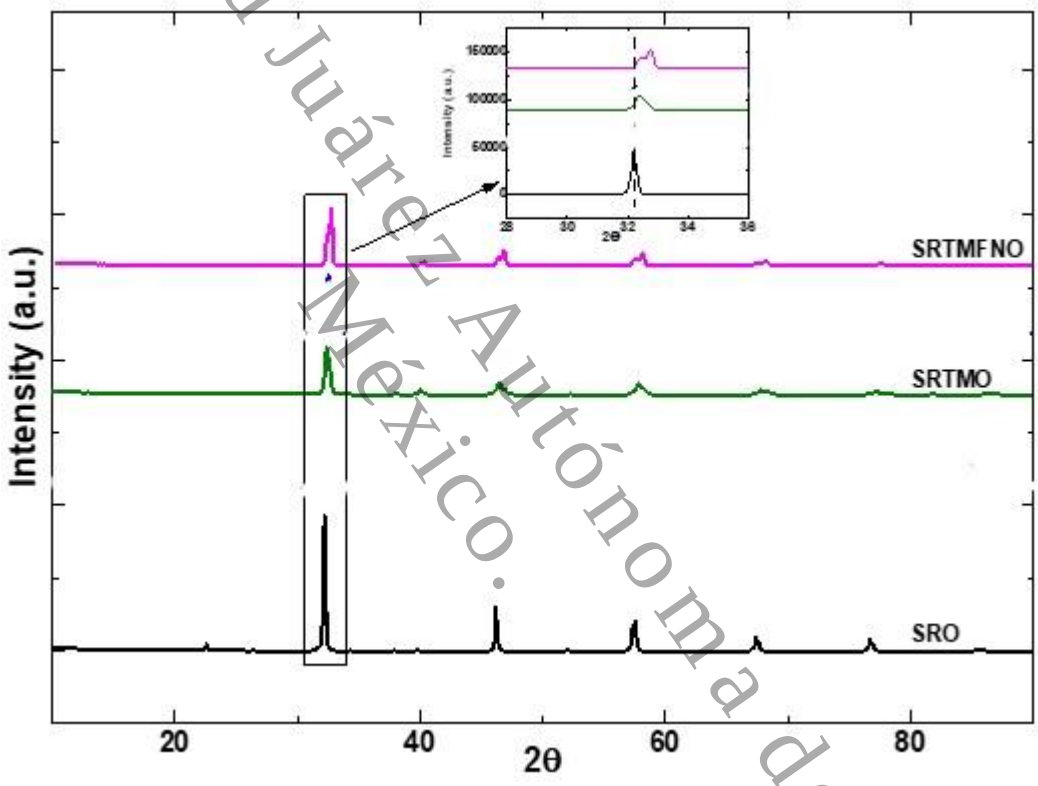


Fig. 4.3 Difractogramas de rayos x para las muestras con 1, 3, y 5 cationes. $SrMO_3$, M = Ru, Ti, Mn, Fe, Nb.

Un aspecto que se destaca es que, durante el proceso de transformación hacia alta entropía, el pico de intensidad máxima, con índices de Miller (121) experimenta un desplazamiento angular hacia ángulos mayores, tal y como puede verse en el recuadro

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de a Fig. 4.3. Este corrimiento angular se debe a un decrecimiento de los parámetros de la celda unitaria, tal y como se muestra en el refinamiento estructural por el método de Rietveld más adelante.

Con la finalidad de evaluar la evolución de la celda cristalina (parámetros y volumen de la celda unitaria) durante el proceso de transición desde el sistema base hacia alta entropía, se realizó el refinamiento estructural por el método de Rietveld, usando el software GISAS II. Al software se le proporcionan los datos experimentales de cada difractograma así como información cristalina del sistema a refinar, misma que se encuentra en un archivo CIF, el cual contiene el grupo espacial, tipo de celda, parámetros de la ceda, posiciones fraccionales atómicas entre otras. La información cristalina en el archivo CIF debe ser la más parecida a la del sistema a refinar, de lo contrario, no se logrará una optimización del ajuste. Se hizo el proceso de refinamiento para cada una de las cinco muestras. En la Fig. 4.4 se presenta el resultado para la muestra base.

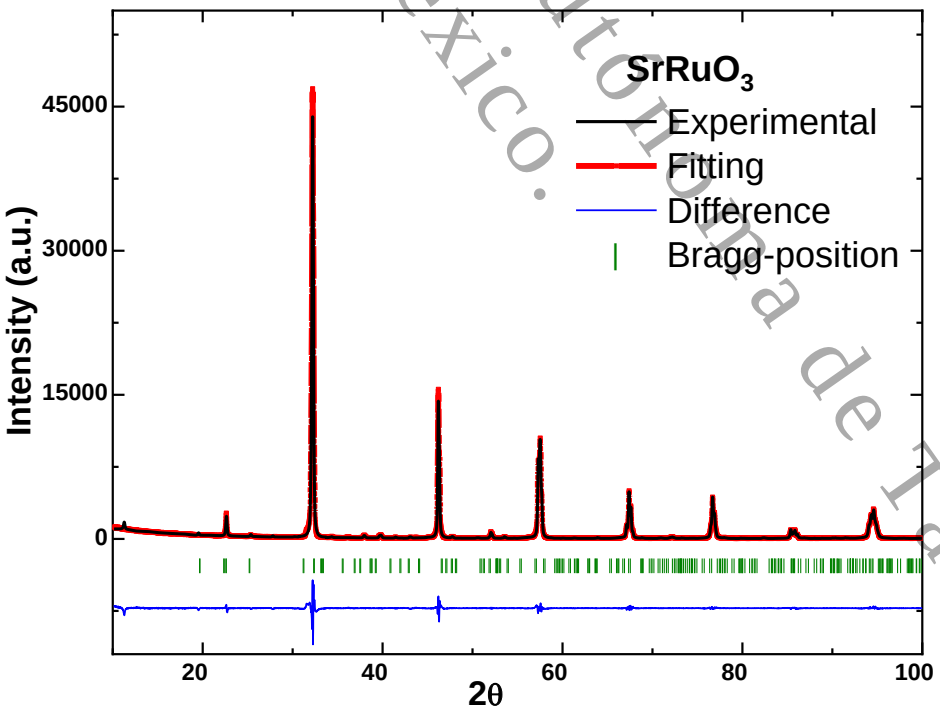


Fig. 4.4 Resultado del refinamiento Rietveld para la muestra base. La curva color rojo es el difractograma calculado, color negro es la experimental y la azul es la diferencia entre ambas. Las líneas verticales verdes localizan a los picos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En este caso, el ajuste es de calidad dado que fue posible alcanzar una χ^2 cercana al valor 2. Como resultado del refinamiento de todas las 5 muestras, se obtuvo el comportamiento de los parámetros a, b y c de la celda ortorrómbica, así como la variación de su volumen en función del número de cationes dopantes. Tales comportamientos pueden visualizarse en la Fig. 4.5. Puede verse claramente que la tendencia de los parámetros como del volumen es hacia una disminución al pasar de la base al sistema de alta entropía. Esto tiene una relación directa con los radios iónicos de los dopantes.

Es interesante destacar que los iones dopantes que sustituyeron al ion Ru^{3+} del sitio B tienen los siguientes tamaños iónicos (con una coordinación 6): Ti^{4+} (0.605 Å), Mn^{4+} (0.53 Å), Fe^{3+} (0.55 Å, bajo espin), Nb^{5+} (0.64 Å). Al compararlos con el radio iónico del Ru^{4+} (0.62 Å), es evidente que el efecto observado tanto en los parámetros como en el volumen está ligado a los tamaños de los iones dopantes, los cuales, en su mayoría, a excepción del Nb, tienen radios menores al del ion Ru^{4+}. En este último caso, la ligera diferencia entre los radios del Ru^{4+} y el Nb^{5+}, se manifiesta en el cambio del volumen al pasar del sistema con 4 al correspondiente con 5 cationes con un ligero cambio de pendiente en el parámetro *a*,

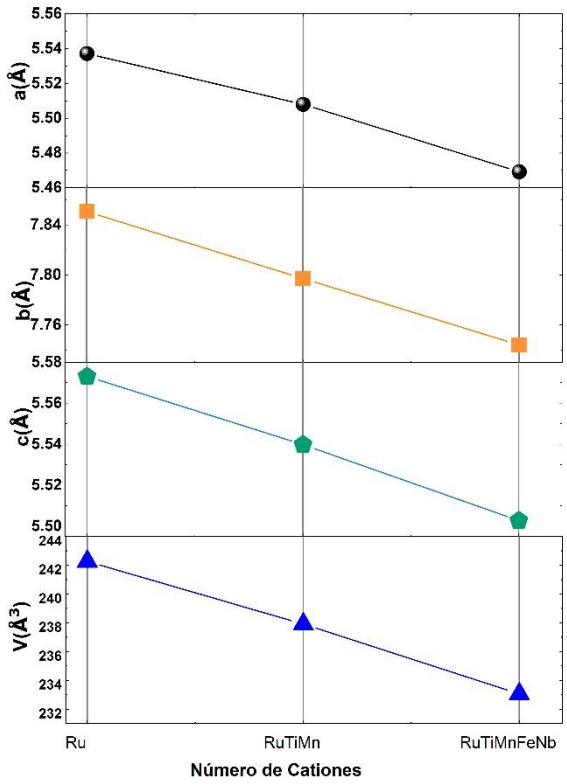


Fig. 4.5 Evolución de los parámetros de red y volumen de la celda unitaria como función del número de cationes en el sistema $SrTO_3$, con T = Ru, RuTi, RuTiMn, RuTiMnFe, RuTiMnFeNb.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

El volumen de la celda disminuyó desde 242.26 Å, correspondiente al sistema base, hasta 233.06 Å para el sistema de 5 cationes. Esta disminución representa un 3.8% del volumen inicial. Un análisis de la variación de los parámetros, en función del número de cationes dopantes, revela que es el parámetro *b* el que tiene una disminución ligeramente mayor (1.4%) que *a* (1.26%) y *c* (1.25%). El parámetro b parece tener mayor sensibilidad al dopaje, lo que concuerda con el hecho de que es este parámetro el que más refleja la inserción del catión de radio iónico mayor, a saber, el del Nb^{5+}.

Análisis superficial y composicional: SEM y EDS

Con el propósito de indagar los efectos superficiales y composicionales que causa la transición del $SrRuO_3$ hacia un sistema de alta entropía con los metales de transición arriba expuestos, se realizaron estudios de microscopía de barrido secundados con espectroscopia de rayos x de energía dispersiva.

En la fig. 4.6 se presenta la micrografía para la muestra $SrRuO_3$, con amplificaciones: 1000, 5000 y 10,000, así como los datos composicionales. Se puede observar que la muestra es bastante densa y homogénea, con partículas de formas cuasi esféricas regulares de tamaño promedio 1.7 μm. Los datos del porcentaje atómico en el análisis composicional, se corresponde con la estequiometría $SrRuO_3$, a saber, 20% de Sr y de Ru y 60% atómico de oxígeno.

Un aspecto que se destaca es que la muestra base, a diferencia de las 4 muestras, es la única que tiene el tamaño de partícula más grande, tal como se verá en la discusión que sigue.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

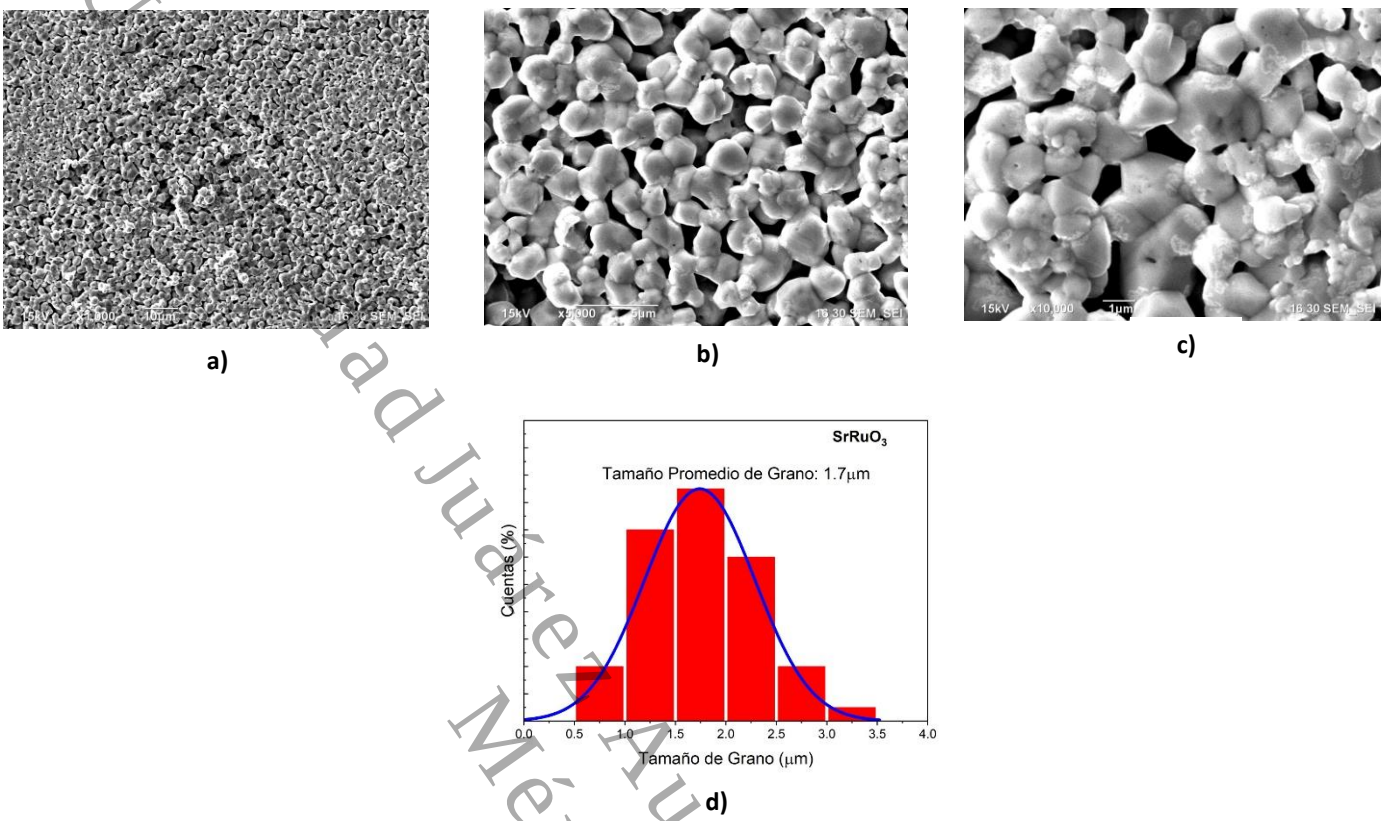


Fig. 4.6. a)-c) Micrografías TEM de la muestra SrRuO3 a 1000, 5000 y 10000 aumentos, respectivamente. d) Distribución normal de los tamaños de grano de la muestra SrRuO3 con tamaño promedio de 1.7 um.

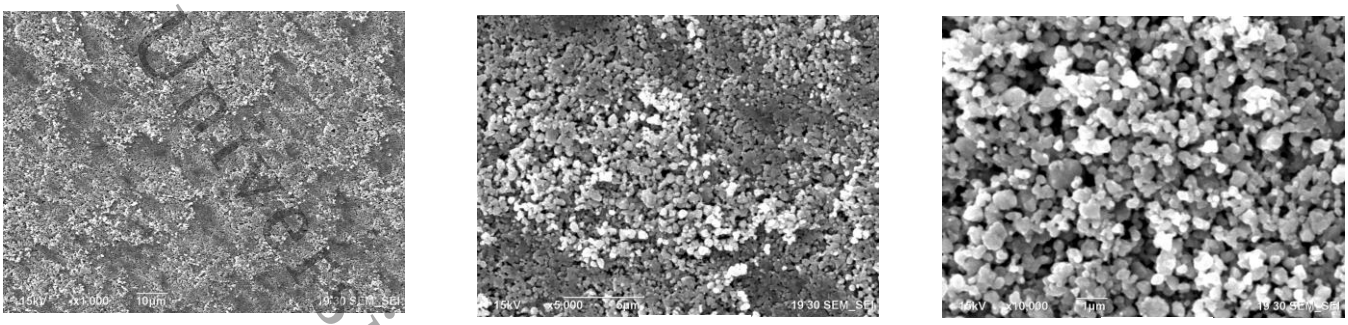
Tabla 4.6 Datos de la muestra 1

Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)
Standard:

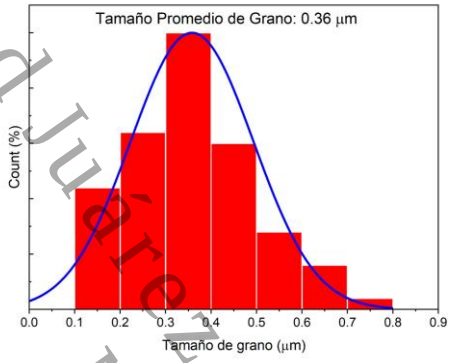
Element	*Weight%*	*Atomic%*
Sr L	38.51	22.34
Ru L	44.01	22.13
O	17.48	55.53
Totales	100	

En el caso del sistema con los tres cationes de RuTi Mn, la micrografía puede verse en la Fig 4.7. A diferencia de la muestra Ru^{4+}, Ti^{4+} y Mn^{4+}, con dos cationes, ésta presenta granos que tienden a recuperar la esfericidad de la muestra base, con un tamaño promedio que aumenta a 0.36 μm (38 % de incremento respecto a la muestra de 2 cationes). El porcentaje atómico corresponde a la estequiometría; $SrRu_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$, la cual tiene 6.6% atómico de Ru, Ti y Mn, cada uno, 20% de Sr y 60% de O.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



a) b) c)



d)

Fig. 4.7 a)-c) Micrografías TEM de la muestra $SrRu_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$ a 1000, 5000 y 10000 aumentos, respectivamente. d) Distribución normal de los tamaños de grano de la muestra $SrRu_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$ con tamaño promedio de 0.36 µm.

Tabla 4.7 Datos de la muestra 3

Spectrum processing:
Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)
Standard:

Element	*Weight%*	*Atomic%*
Ti K	7.55	6.92
Mn K	8.90	7.11
Sr L	45.44	22.77
Ru L	17.93	7.79
O	20.19	55.41
Totals	100	

Finalmente, el sistema con cinco cationes presenta una superficie más extensa, con mayor rugosidad, pero homogénea (ver Fig 4.8). Los granos son de forma casi esférica regular, con tamaño promedio de 0.65 µm, indicando un incremente de aprox. 54%, respecto a la muestra de cuatro cationes, y una disminución de aprox. 61% respecto a los de la muestra base. El análisis composicional en porcentaje atómico coincide con la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

estequiometría $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$, donde Sr tiene el 20%, Ru, Ti, Mn, Fe y Nb el 4% y O el 60 %.

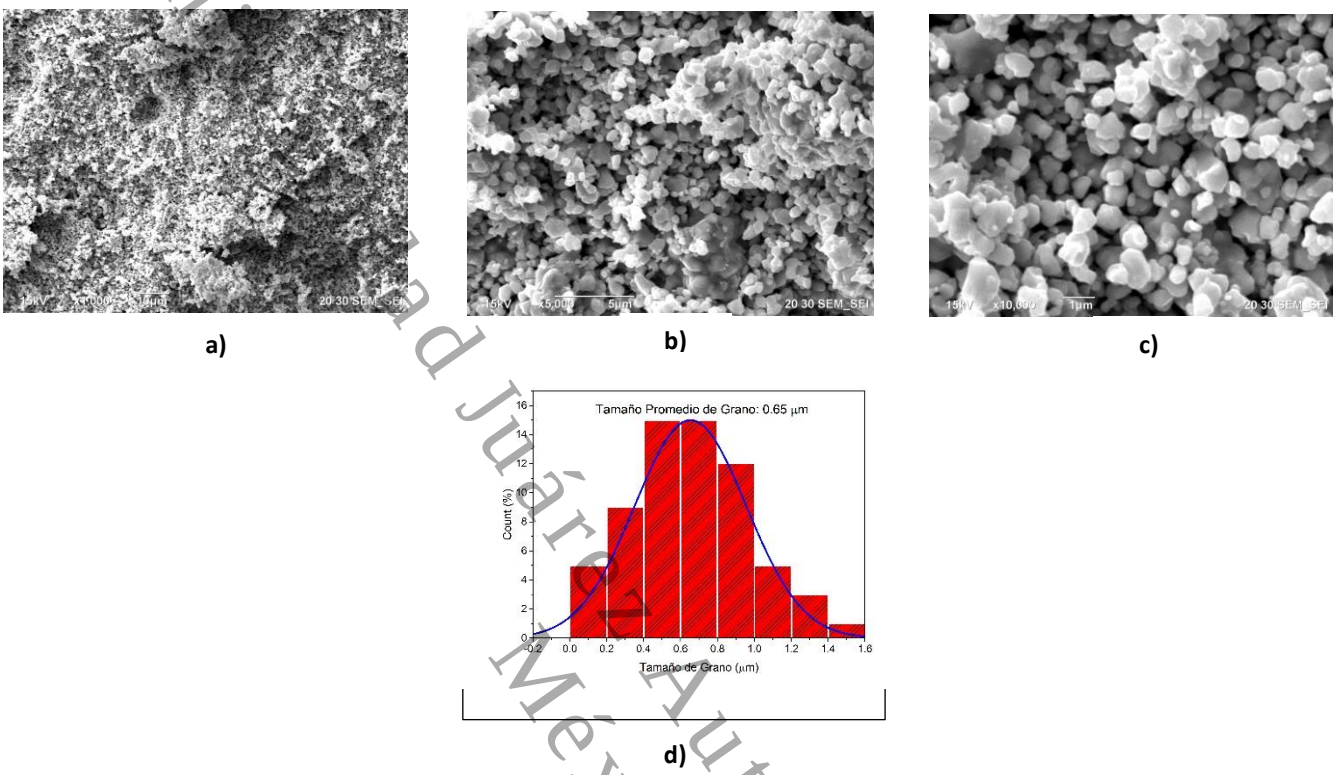


Fig. 4.8. a)-c) Micrografías TEM de la muestra $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$ a 1000, 5000 y 9500 aumentos, respectivamente. d) Distribución normal de los tamaños de grano de la muestra $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$ con tamaño promedio de 065 µm.

Tabla 4.8 Datos de la muestra 5

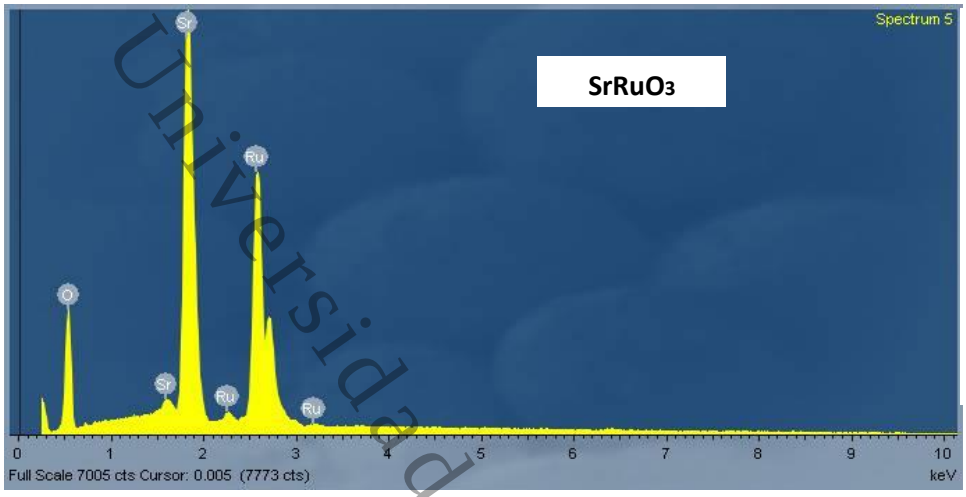
Spectrum processing:
Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)

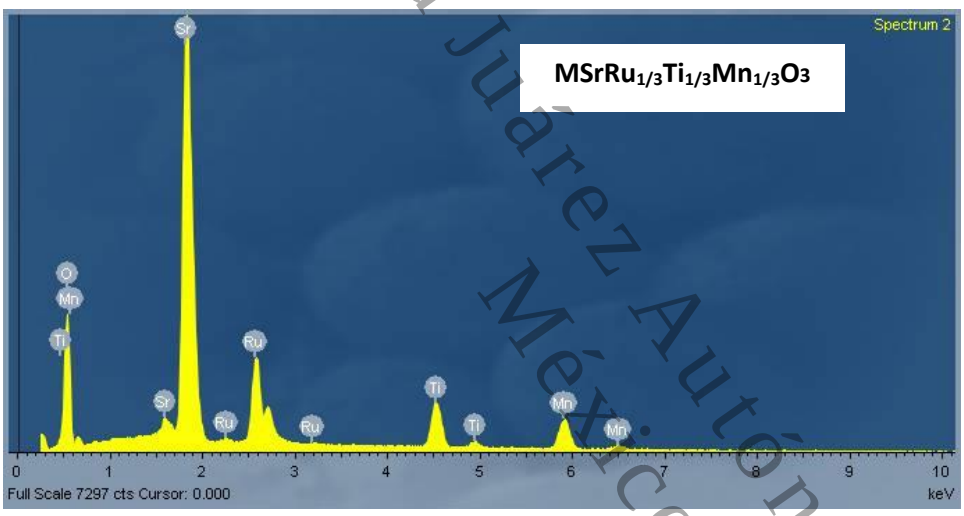
Element	*Weight%*	*Atomic%*
Ti K	6.70	5.99
Mn K	5.62	4.38
Fe K	5.86	4.50
Sr L	43.50	21.27
Nb L	6.19	2.86
Ru L	11.10	4.71
O	21.03	56.31
Totals	100	

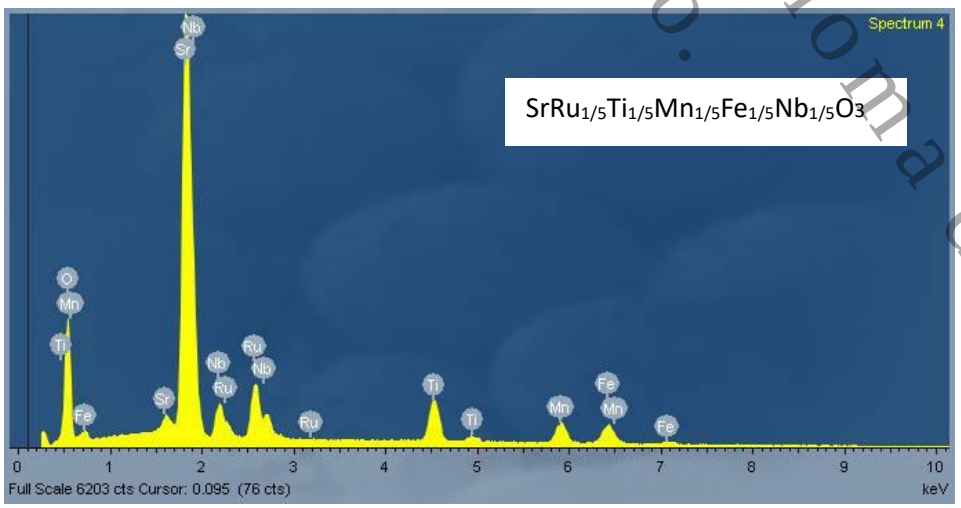
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

a)

b)







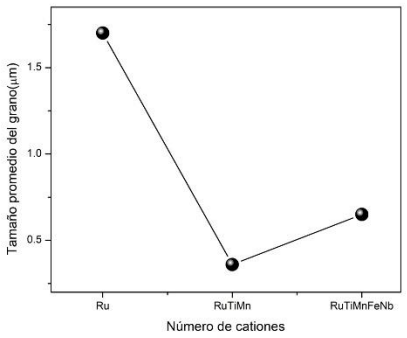


Fig. 4.9. a) Análisis EDS de las micrografías SEM correspondientes a las muestras: $SrRuO_3$, $SrRu1_{/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$ y $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$. b) Variación del tamaño de grano como función del número de cationes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Todos los análisis composicionales de la superficie de cada muestra que se han referido anteriormente fueron registrados mediante mediciones EDS. En la Fig. 4.9a, se presentan solamente, como representativas de la serie, las imágenes para los tres sistemas $SrRuO_3$, $SrRu1_{/3}Ti_{1/3}Mn_{1/3}O_3$ y $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$. Puede notarse que, para cada uno de los sistemas, el análisis reveló la presencia de cada uno de los iones dopantes. Así mismo, en la Fig. 4.9b, se grafica la curva del comportamiento del tamaño de grano promedio como función del número de cationes. El incremento al sustituir el ion Nb^{5+}, parece estar ligado a su radio mayor respecto a todos los demás.

4.4 Mediciones Magnéticas

El sistema base $SrRuO_3$ posee propiedades magnéticas que provienen de los electrones desapareados en el ion Ru^{4+}, cuya configuración electrónica es s $[Kr]4d^3$. Notar que la configuración estable del átomo neutro de Ru es $[Kr]\ 4d^75s^1$. El sistema se comporta como paramagnético a altas temperaturas y ferromagnético a bajas temperaturas. Para estudiar los efectos en su comportamiento magnético durante la transición hacia el sistema de alta entropía con cinco cationes, se realizaron las mediciones magnéticas M(T) a campo constante y M(H) a temperatura constante.

En la Fig. 4. 10 se presenta la curva de magnetización como función de la temperatura en los modos FC y ZFC, para el sistema base $SrRuO_3$.

El campo magnético aplicado, constante, fue de H = 200 Oe, y la medición se realizó desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 2 K, intervalo de temperatura en el que se obtuvo la magnetización para todas las muestras. Puede notarse la existencia de una transición magnética en aprox. 161 K la cual se constata en ambos modos, FC y ZFC, resultado que coincide con el valor que ha sido reportado en la literatura (Cao et al., 1997).

Para determinar qué tipo de transición, se realizaron mediciones de magnetización como función del campo magnético aplicado a temperaturas por arriba y por debajo de la temperatura de transición.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

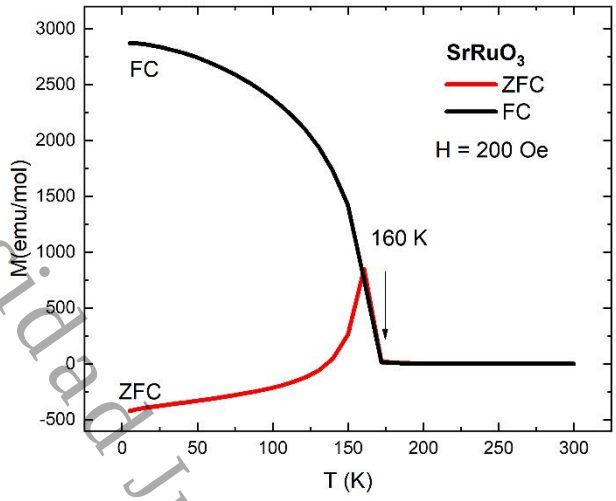


Fig. 4.10 a) Magnetización en función de la temperatura del sistema base $SrRuO_3$ desde 300 hasta 2 K bajo un campo magnético aplicado H = 200 Oe. b) Magnetización vs Campo aplicado a temperatura ambiente del sistema base.

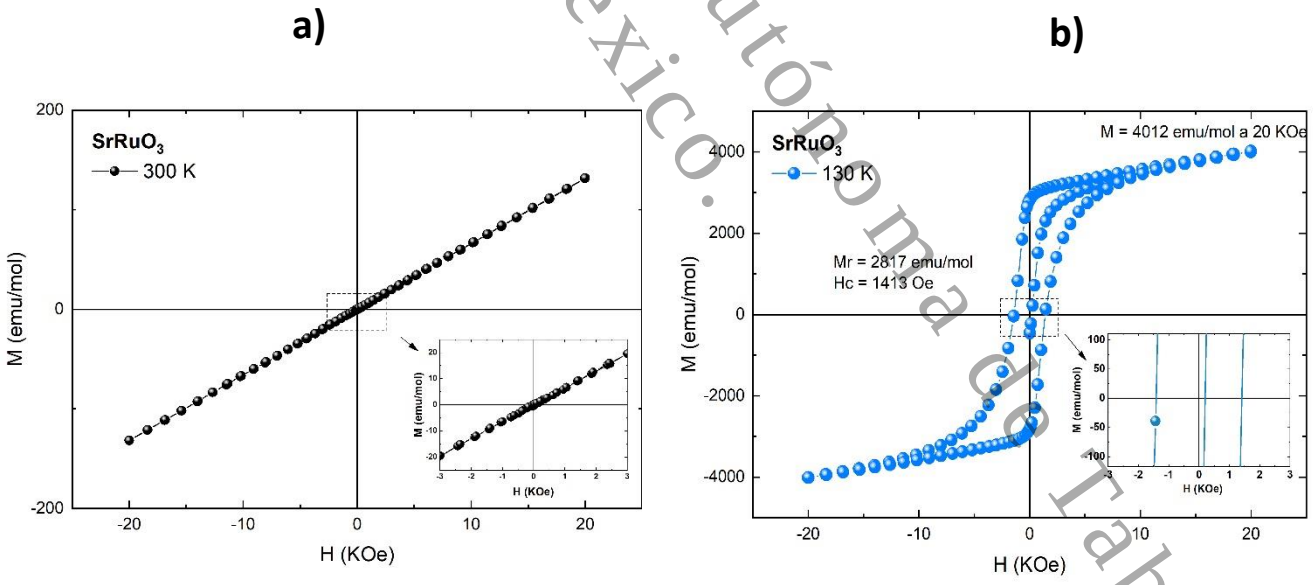


Fig. 4.11 a) Magnetización en función del campo aplicado del sistema base $SrRuO_3$ a T = 300 K y b) T = 130 K.

En la Fig. 4.11 a) se presenta las curva M(H, T= 300K), la cual es lineal desde campo cero hasta 10 KOe, el máximo campo aplicado. Este comportamiento confirma que el

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

sistema se encuentra en un estado paramagnético. Así mismo, la Fig. 4.11 b) corresponde a la curva M(H, T = 130K), la cual claramente muestra una ciclo de histéresis con área distinta de cero. Este comportamiento es indicativo de un ordenamiento de tipo ferromagnético. En este estado, se tiene un campo remanente Mr = 2817 emu/mol y un campo coercitivo Hc 1413 Oe. A T = 130 K, la aplicación de un campo de 20 KOe, logró una magnetización de 4012 Oe, sin llegar a saturar magnéticamente.

Este tipo de mediciones de M(T, H = cte) y M(H, T = 300, 130K) fue realizado para cada uno de los sistemas con 1, 3 y 5 cationes. El resultado para M(T, H = 500 Oe) puede verse en la Fig. 4.12. Un análisis detallado del comportamiento de estas curvas revela que conforme se dopa a la base con elementos con momento magnético relativamente más fuerte que el del ion Ru^{4+}, la magnetización se debilita, incluso cuando se dopa con Nb^{5+} que no porta momento magnético.

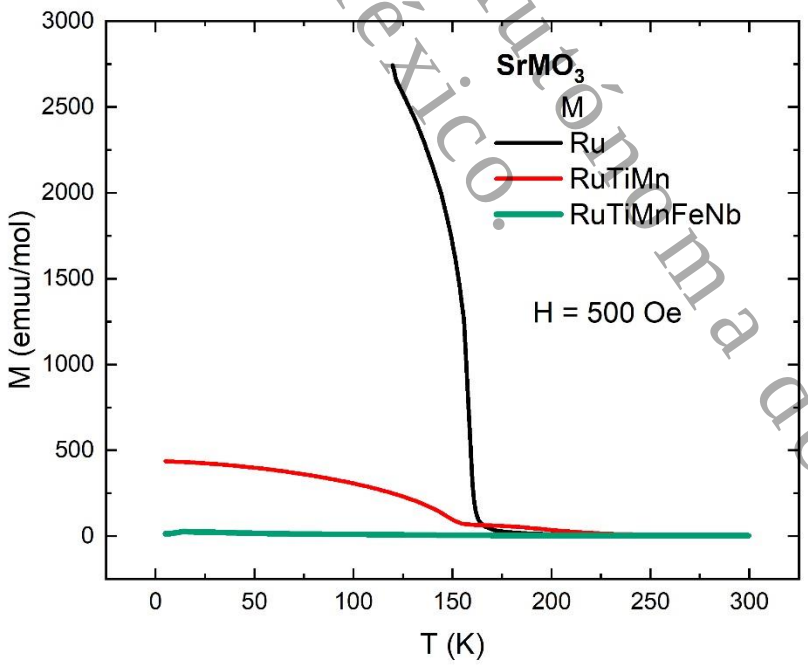


Fig. 4.12 Magnetización en función de la temperatura de las muestras con Ru, RuTiMn, y RuTiMnFeNb desde 300 hasta 2 K bajo un campo magnético aplicado H = 200 Oe.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Este hecho se explica considerando que, aunque los iones magnéticos interactúan fuertemente debido a su acercamiento por contracción volumétrica, el ordenamiento es tal que hay redes magnéticas interpenetradas que van cancelando el ordenamiento ferromagnético de la base. Esto es soportado al analizar la curvas de M(H, T = 300K, 130K) que se muestran en la Fig. 4.13.

Las muestras con tres y cuatro cationes; RuTiMn y RuTiMnFeNb como dopantes, presentan un comportamiento paramagnético a 300 K similar a la base. El dopaje con 3 y cinco cationes no modifica este estado. Sin embargo, las medidas de M(H) a 130 K, para estos tres sistemas, revela que la histéresis se va debilitando conforme aumenta el número de cationes. Eso significa que el orden ferromagnético de la base se va debilitando. Se refuerza la idea de que existe una especie de cancelación de momentos debido a la presencia de diferentes iones, distribuidos en configuraciones de alta entropía, que forman redes magnéticas interpenetradas.

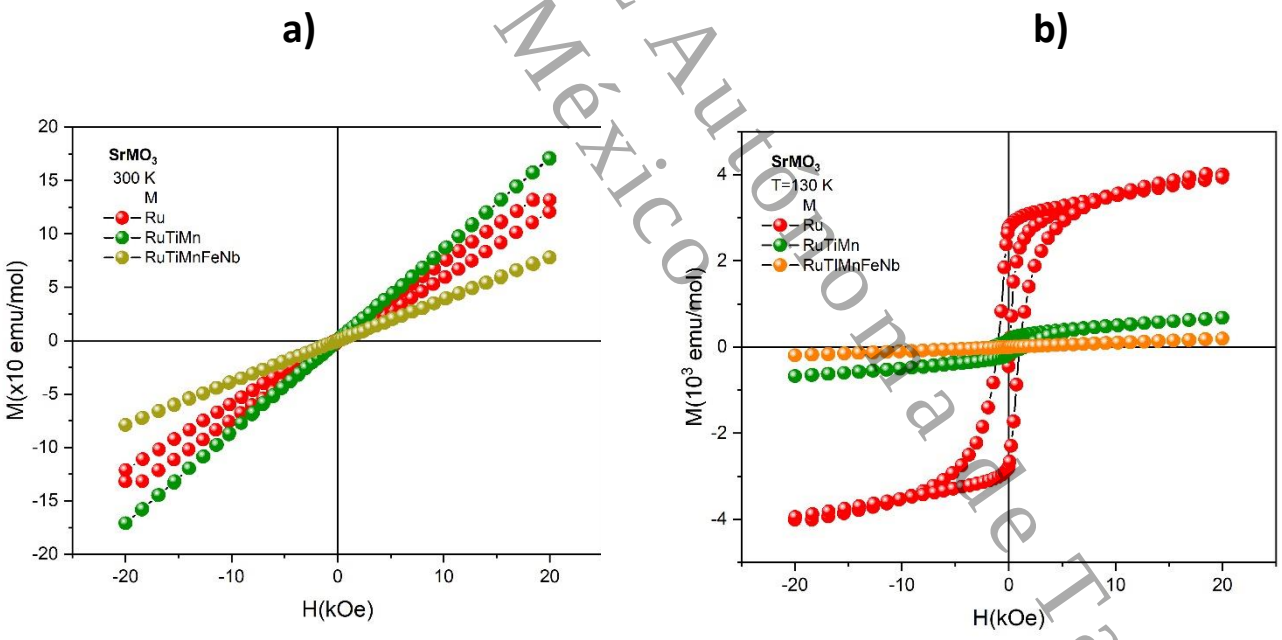


Fig. 4.13 a) Magnetización en función del campo aplicado de los sistemas base, tres y cinco cationes a T = 300 K y b) T = 130 K.

Para entender lo que está sucediendo a nivel del magnetismo atómico, se procedió a calcular el momento magnético efectivo por celda unitaria para cada uno de los tres

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

sistemas. Como paso intermedio, se calcularon las curvas de susceptibilidad magnética molar, χ_m como función de la temperatura para cada sistema. Esto se realiza considerando lo siguiente: Para la región paramagnética de alta temperatura, de cada una de las muestras, el comportamiento es de tipo Curie-Weiss:

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C},$$

donde θ es la temperatura de Curie-Weiss y C es la constante de Curie. Una vez calculado el valor de C, se calculan los magnetones de Bohr por fórmula unitaria mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N_A}\right)^{1/2},$$

donde μ_{eff} es el número efectivo de magnetones de Bohr por fórmula unitaria asociados al Ru^{4+}, k_B: 1.38×10^{-23} J/K, N_A: 6.022×10^{23} mol^{-1}. Este procedimiento se realizó para cada una de las curvas (T, H = 500 Oe), de los tres sistemas. Como ejemplo, en la Fig. 4.14 se presenta el comportamiento de χ_m^{-1}(T) para el sistema de tres cationes.

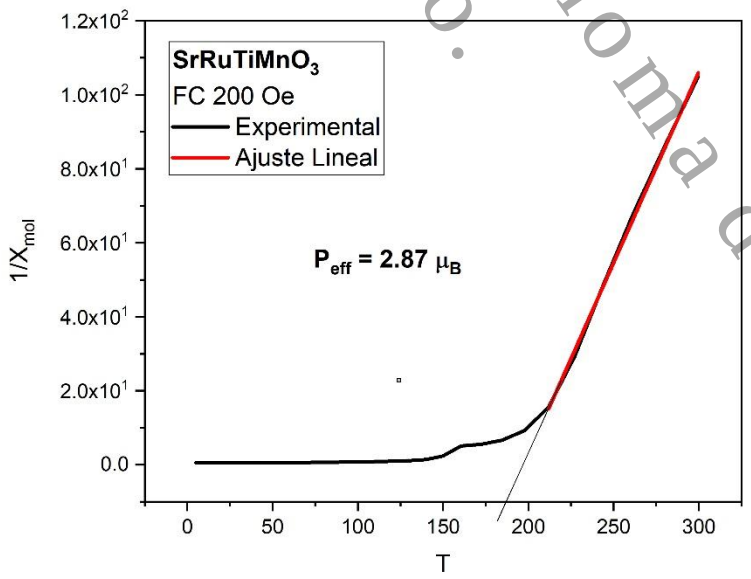


Fig. 4.14 Susceptibilidad molar inversa como función de la temperatura para el sistema de tres cationes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Realizando el ajuste lineal a las muestras base, tres y cinco cationes, se encuentran los valores de la pendiente, así como los correspondientes momentos magnéticos efectivos listados en la siguiente tabla:

Sistema	Pendiente	P_{eff} (μ_B)
$SrRuO_3$	1.176	2.6
$SrRuTiMnO_3$	1.033	2.78
$SrRuTiMnFeNbO_3$	0.957	2.89

Esta tabla revela que, al pasar de 1 catión a 5 cationes, el momento magnético aumenta (ver Fig. 4.15) lo cual refleja el hecho de que agrega el ion más magnético Fe^{3+}. Por tanto, la disminución del volumen de la celda y el aumento de los magnetones de Bohr por celda debería incrementar la interacción magnética, pero, se observa que la magnetización decrece, lo cual es un reflejo del efecto sobre el ordenamiento ferromagnético de la base, el cual se ve debilitado. Estas observaciones refuerzan el hecho de que la existencia de redes magnéticas interpenetradas que favorecen una alineación de momentos magnéticos de cancelación es la causa del debilitamiento del orden ferromagnético.

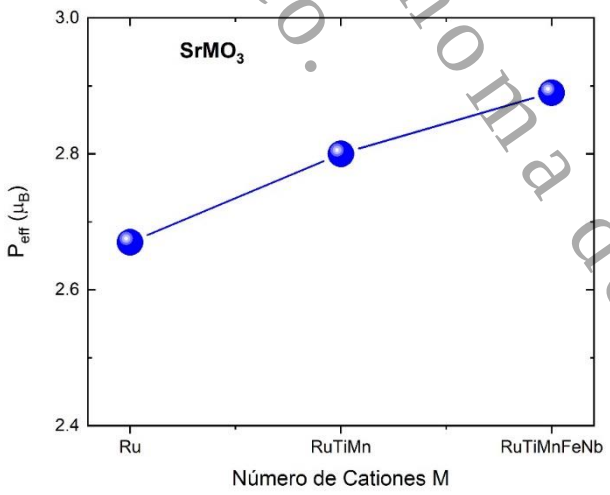


Fig. 4.15 Magnetones de Bohr efectivos como función del número de cationes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Finalmente, se calcularon la magnetización remanente, Mr, y el campo coercitivo, Hc, a partir de las curvas de M(H) a bajas temperaturas, donde existe un orden ferromagnético que está siendo alterado.

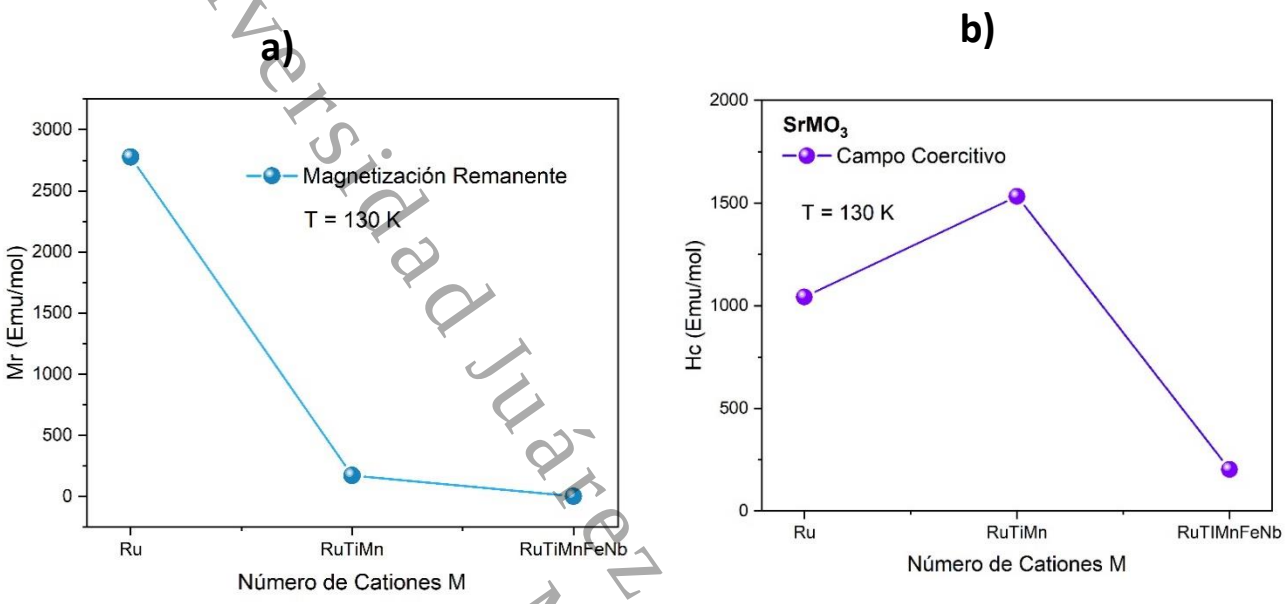


Fig. 4.16 a) Magnetización remanente Mr, y b) campo coercitivo, Hc, como función del número de cationes.

En la Fig. 4.16 se muestra Mr a) y Hc) como función del número de cationes. Mr decrece para los casos 3 y 5 cationes, lo cual está en concordancia con la presencia de redes magnéticas cuyos momentos se ordenan buscando cancelarse. El campo necesario para cancelar la magnetización remanente, Hc, tiene un comportamiento creciente para el caso del sistema con 3 cationes y decreciente para el caso de cinco cationes. Este hecho puede estar asociado a la disminución del tamaño de grano para la muestra de 3 cationes (ver Fig. 4.9 b), el cual es significativo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Conclusiones

En este trabajo se buscó entender el comportamiento estructural y magnético de la cerámica $SrRuO_3$ al ser migrada hacia un sistema de alta entropía. Los resultados son los siguientes:

1. La síntesis de todos los sistemas fue exitosa utilizando el método de reacción en estado sólido, la cual permitió obtener muestras sin presencia de fases de impurezas. La estructura cristalina coincidió con la reportada en la literatura, a saber, una celda de tipo ortorrómbica, grupo espacial Pmna.
2. El análisis estructural por difractometría de rayos X y refinamiento Rietveld, revelo que todos los sistemas tienen la misma estructura, sin presencia de segundas fases ni cambios de tipo de celda, confirmando la obtención del sistema de alta entropía: $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$.
3. Durante la transición hacia el sistema de alta entropía, todos los parámetros de la celda decrecen, al igual que su volumen. De todos los parámetros, el que mayor cambio experimenta es el correspondiente al eje b.
4. El tamaño de grano decrece en todas las muestras, pero lo hace en mayor grado para el sistema de tres cationes.
5. El comportamiento ferromagnético de la base decrece al pasar a 3 y cinco cationes como dopantes.
6. El momento magnético efectivo por celda unitaria aumenta conforme aumenta el número de cationes.
7. La magnitud de la magnetización remanente, Mr, decrece con el incremento del número de cationes, mientras que Hc aumenta para el sistema con tres cationes, muy probablemente asociado a la disminución del tamaño de grano.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Bibliografía:

Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *375–377*, 213–218. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257

Crystals and Crystal Structures. (n.d.).

Cuoco, M., & Di Bernardo, A. (2022a). Materials challenges for SrRuO3: From conventional to quantum electronics. *APL Materials*, *10*(9). doi: 10.1063/5.0100912

Cuoco, M., & Di Bernardo, A. (2022b). Materials challenges for SrRuO3: From conventional to quantum electronics. *APL Materials*, *10*(9). doi: 10.1063/5.0100912

Gu, H., Zhang, X., Wei, H., Huang, Y., Wei, S., & Guo, Z. (2013). An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems. *Chemical Society Reviews*, *42*(13), 5907–5943. doi: 10.1039/c3cs60074b

Heinrieh, I. F. J., & Yakowitz, H. (n.d.). *Quantitative Electron Probe Microanalysis: Fluorescence Correction Uncertainty*.

Kaur, P., Sharma, K. K., Pandit, R., Choudhary, R. J., & Kumar, R. (2014). Structural, electrical, and magnetic properties of SrRuO3 thin films. *Applied Physics Letters*, *104*(8). doi: 10.1063/1.4866775

Kittel Charles. (2003). *Introducción a la Física del estado sólido* (Dr. J. Aguilar Peris, Trans.; 3ra Edición). Barcelona: Reverté.

Koster, G., Klein, L., Siemons, W., Rijnders, G., Dodge, J. S., Eom, C.-B., Blank, D. H. A., & Beasley, M. R. (2012). Structure, physical properties, and applications of <math display="inline"> <msub> <mi>SrRuO</mi> <mn>3</mn> </msub> </math> thin films. *Reviews of Modern Physics*, *84*(1), 253–298. doi: 10.1103/RevModPhys.84.253

Krivovichev, S. V. (2016). Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, *72*(2), 274–276. doi: 10.1107/S205252061501906X

Kumar, C. S. S. R. . (2009). *Nanomaterials for the life sciences*. Wiley-VCH.

Ma, J., Chen, K., Li, C., Zhang, X., & An, L. (2021). High-entropy stoichiometric perovskite oxides based on valence combinations. *Ceramics International*, *47*(17), 24348–24352. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.148

Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW*.

Okejiri, F., Zhang, Z., Liu, J., Liu, M., Yang, S., & Dai, S. (2020). Room-Temperature Synthesis of High-Entropy Perovskite Oxide Nanoparticle Catalysts through Ultrasonication-Based Method. *ChemSusChem*, *13*(1), 111–115. doi: 10.1002/cssc.201902705

Oses, C., Toher, C., & Curtarolo, S. (2020a). High-entropy ceramics. In Nature Reviews Materials (Vol. 5, Issue 4, pp. 295–309). Nature Research. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Oses, C., Toher, C., & Curtarolo, S. (2020b). High-entropy ceramics. In Nature Reviews Materials (Vol. 5, Issue 4, pp. 295–309). Nature Research. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8

Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S., & Maria, J. P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, *6*. doi: 10.1038/ncomms9485

Sarkar, B., Dalal, B., & De, S. K. (2015). Correlation among disorder, electronic and magnetic phases of SrRuO3. *Journal of Physics Condensed Matter*, *27*(11). doi: 10.1088/0953-8984/27/11/116002

Shahzad, A., & Lazoglu, I. (2021). Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges. In Composites Part B: Engineering (Vol. 225). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109249

Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., & Singh, N. B. (2014). Progress in the growth of CaCu3Ti4O12 and related functional dielectric perovskites. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, *60*(2), 15–62. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001

Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . *Powder Diffraction*, *21*(1), 67–70. doi: 10.1154/1.2179804

Whittig, L. D., & Allardice, W. R. (2018). *X-Ray Diffraction Techniques* (L. R. D. April L. Ulery, Ed.; pp. 331–362). doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12

Yamanaka, S., Maekawa, T., Muta, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. I., & Kurosaki, K. (2004). Thermophysical properties of SrHfO3 and SrRuO3. *Journal of Solid State Chemistry*, *177*(10), 3484–3489. doi: 10.1016/j.jssc.2004.05.039

Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004a). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, *6*(5), 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567

Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004b). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, *6*(5), 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567

Yin, Q., Zhu, B., & Zeng, H. (2010). *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-01694-3

Zhang, Y. (2019). History of High-Entropy Materials. In High-Entropy Materials (pp. 1–33). Springer Singapore. doi: 10.1007/978-981-13-8526-1_1

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Anexo 7

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	Sustitución Equimolar Tetra-heteroiónica en el Sitio B de la Cerámica SrRuO3: Un Estudio Estructural y Magnético
Autor(a) o autores (ras) de la Tesis:	Juan Andrés De la O López
ORCID:	0009-0008-9326-9151
Resumen de la Tesis:	En este trabajo se buscó entender el comportamiento estructural y magnético de la cerámica $SrRuO_3$ al ser migrada hacia un sistema de alta entropía mediante un dopaje equimolar Ti, Mn, Fe, Nb. La síntesis de todos los sistemas fue exitosa utilizando el método de reacción en estado sólido, la cual permitió obtener muestras sin presencia de fases de impurezas. Durante la transición hacia el sistema de alta entropía, todos los parámetros de la celda decrecen, al igual que su volumen. El comportamiento ferromagnético de la base decrece al pasar a tres y cinco cationes como dopantes mientras que el momento magnético efectivo por celda unitaria aumenta conforme aumenta el número de cationes. El análisis estructural por difractometría de rayos X y refinamiento Rietveld, revelo que todos los sistemas tienen la misma estructura, sin presencia de segundas fases ni cambios de tipo de celda, confirmando la obtención del sistema de alta entropía: $SrRu_{1/5}Ti_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Nb_{1/5}O_3$.
Palabras claves de la Tesis:	• Alta entropía • Cerámica • Síntesis • Perovskita • Estructura
Referencias citadas	Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *375–377*, 213–218. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257 *Crystals and Crystal Structures*. (n.d.). Cuoco, M., & Di Bernardo, A. (2022b). Materials challenges for SrRuO3: From conventional to quantum electronics. *APL Materials*, *10*(9). doi: 10.1063/5.0100912 Gu, H., Zhang, X., Wei, H., Huang, Y., Wei, S., & Guo, Z. (2013). An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems. *Chemical Society Reviews*, *42*(13), 5907–5943. doi: 10.1039/c3cs60074b

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Heinrieh, I. F. J., & Yakowitz, H. (n.d.). *Quantitative Electron Probe Microanalysis: Fluorescence Correction Uncertainty*.

Kaur, P., Sharma, K. K., Pandit, R., Choudhary, R. J., & Kumar, R. (2014). Structural, electrical, and magnetic properties of SrRuO3 thin films. *Applied Physics Letters*, *104*(8). doi: 10.1063/1.4866775

Kittel Charles. (2003). *Introducción a la Física del estado sólido* (Dr. J. Aguilar Peris, Trans.; 3ra Edición). Barcelona: Reverté.

Koster, G., Klein, L., Siemons, W., Rijnders, G., Dodge, J. S., Eom, C.-B., Blank, D. H. A., & Beasley, M. R. (2012). Structure, physical properties, and applications of <math display="inline"> <msub> <mi>SrRuO</mi> <mn>3</mn> </msub> </math> thin films. *Reviews of Modern Physics*, *84*(1), 253–298. doi: 10.1103/RevModPhys.84.253

Krivovichev, S. V. (2016). Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, *72*(2), 274–276. doi: 10.1107/S205252061501906X

Kumar, C. S. S. R. . (2009). *Nanomaterials for the life sciences*. Wiley-VCH.

Ma, J., Chen, K., Li, C., Zhang, X., & An, L. (2021). High-entropy stoichiometric perovskite oxides based on valence combinations. *Ceramics International*, *47*(17), 24348–24352. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.148

Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW*.

Okejiri, F., Zhang, Z., Liu, J., Liu, M., Yang, S., & Dai, S. (2020). Room-Temperature Synthesis of HighEntropy Perovskite Oxide Nanoparticle Catalysts through Ultrasonication-Based Method. *ChemSusChem*, *13*(1), 111–115. doi: 10.1002/cssc.201902705

Oses, C., Toher, C., & Curtarolo, S. (2020a). High-entropy ceramics. In Nature Reviews Materials (Vol. 5, Issue 4, pp. 295–309). Nature Research. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8

Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S., & Maria, J. P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, *6*. doi: 10.1038/ncomms9485

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Sarkar, B., Dalal, B., & De, S. K. (2015). Correlation among disorder, electronic and magnetic phases of SrRuO3. *Journal of Physics Condensed Matter*, *27*(11). doi: 10.1088/0953-8984/27/11/116002

Shahzad, A., & Lazoglu, I. (2021). Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges. In Composites Part B: Engineering (Vol. 225). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109249

Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., & Singh, N. B. (2014). Progress in the growth of CaCu3Ti4O12 and related functional dielectric perovskites. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, *60*(2), 15–62. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001

Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . *Powder Diffraction*, *21*(1), 67–70. doi: 10.1154/1.2179804

Whittig, L. D., & Allardice, W. R. (2018). *X-Ray Diffraction Techniques* (L. R. D. April L. Ulery, Ed.; pp. 331– 362). doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12

Yamanaka, S., Maekawa, T., Muta, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. I., & Kurosaki, K. (2004). Thermophysical properties of SrHfO3 and SrRuO3. *Journal of Solid State Chemistry*, *177*(10), 3484–3489. doi: 10.1016/j.jssc.2004.05.039

Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004a). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, *6*(5), 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567

Yin, Q., Zhu, B., & Zeng, H. (2010). *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-01694-3

Zhang, Y. (2019). History of High-Entropy Materials. In High-Entropy Materials (pp. 1–33). Springer Singapore. doi: 10.1007/978-981-13-8526-1_1

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.