



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS COMPUESTOS
TIPO PIROCLORO $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:

JOSÉ ANTONIO LÓPEZ ARANDA

TUTOR:

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de tablas	V
Agradecimientos	VI
Resumen	VIII
1. Introducción	1
2. Generalidades sobre los compuestos tipo pirocloro.	3
2.1. Estructura cristalina	3
2.2. Propiedades de los pirocloros.	5
2.3. Características del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$	6
3. Antecedentes teóricos.	9
3.1. Cristales	9
3.1.1. Redes de Bravais	10
3.1.2. Índices de Miller	11
3.2. Principios de difracción de rayos X	15
3.2.1. Ley de Bragg	15
3.3. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld	19
3.4. Principios de la espectroscopia fotoelectrónica por rayos X.	22

3.4.1.	Efecto fotoeléctrico	22
3.4.2.	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.	23
4.	Metodología experimental	28
4.1.	Síntesis del compuesto tipo pirocloro $Y_2Ti_2O_7$	28
4.2.	Caracterización estructural	30
4.2.1.	Difracción de rayos X por el método de polvos	30
4.3.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.	31
5.	Resultados y discusión	33
5.1.	Difracción de rayos X del sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$	33
5.2.	Mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	38
6.	Resumen de resultados y conclusiones	44
6.1.	Resumen de resultados	44
6.2.	Conclusiones	46
A.	Cálculo de masas para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$	47
B.	Patrones de difracción ajustados.	51

Índice de figuras

2.1. Estructura del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$, los octaedros azules corresponden a los formados por TiO_6 mientras que los verdes son los poliedros formados por YO_8	4
2.2. Poliedros de a) TiO_6 y b) YO_8 para el pirocloro $Y_2Ti_2O_7$	4
2.3. a) Estructura de bandas y b) Densidad de estados de $Y_2Ti_2O_7$, obtenido de [36].	7
2.4. Gráfica del logaritmo de la conductividad de $Y_2Ti_2O_7$ contra $10^3/T$, adaptado de [37].	8
3.1. Representación de la estructura cristalina del NaCl (FCC), en rojo se encuentran representados los átomos de Na, mientras que en verde se encuentran los de Cl.	10
3.2. Esquema de los planos cristalográficos de un cristal, los puntos azules indican átomos, mientras que las flechas rojas indican la dirección de los rayos X.	18
3.3. XPS del oxígeno en el compuesto Al_2O_3 , Adaptado de [52]	25
3.4. Diagrama que ejemplifica los desdoblamientos por acoplamiento spin orbita para el orbital 3d del Ru.	26
4.1. Esquema de los pasos que sigue el método de sales fundidas.	29
4.2. Difractómetro Brucker Siemens D5000.	31
4.3. Sistema ultra-high vacuum (UHV) Microsonde Scanning XPS PHI 5000 Versa Probe II.	32

5.1. Patrones de difracción de rayos X correspondiente al sistema $(Y_{2-x}Zn_x)Ti_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 . En la gráfica interna se puede observar el corrimiento del pico con índices de Miller (222).	34
5.2. Parámetro de red como función de la cantidad de Zn.	37
5.3. Espectro XPS de los compuestos $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3	39
5.4. Deconvolución del espectro XPS para (a) Y 3d, (b) Ti 2p y (c) O 1s como función del contenido de Zn.	40
5.5. Deconvolución del espectro XPS para Zn 2p como función del contenido de Zn.	42
5.6. Bandas de valencia para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3	43
B.1. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0$	51
B.2. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.1$	52
B.3. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.2$	52
B.4. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.3$	53

Índice de tablas

2.1. Valores de la posición O48f para diferentes pirocloros de la forma $A_2Ti_2O_7$, con A = Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu, Y, obtenido de [12].	5
4.1. Cantidad de masa medida para cada sustancia.	29
5.1. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$	36
5.2. Valores de la energía de amarre y área relativa de los orbitales Y 3d, Ti 2p, O 1s y Zn 2p para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$	41
A.1. Porcentaje de compuesto obtenido para cada sustancia.	49
A.2. Cantidad de sustancia para obtener 1.5 g de muestra.	50

Agradecimientos

A mis padres, Juana Noemí Aranda Pérez y Marco Antonio López Madriz, por su incansable apoyo a lo largo de todos mis años de vida y por todo el amor incondicional que me han brindado, no sería la persona que soy el día de hoy sin ustedes.

A mis hermanas, Blanca Alicia López Aranda y Jaqueline López Aranda, por todo su amor y por cada momento que hemos pasado juntos.

A mi tía y mis primos, Emilia Aranda Pérez, Jesús Gerardo Cruz Aranda y José Carlos Cruz Aranda, por todo el cariño y cuidado que me brindaron todos estos años mientras estudiaba lejos de mis padres.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, por aceptar ser mi asesor y convertirse en un gran mentor para mí, por sus enseñanzas, su paciencia y sus consejos.

A los miembros de mi jurado, conformado por el Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, el Dr. Martín Romero Martínez, el Quím. Miguel Ángel Canseco Martín y el Dr. Jesús Alberto León Flores por todas las valiosas observaciones de mi trabajo.

A los miembros del grupo de investigación del IIM, el Dr. José Miguel Cervantes Cervantes, el Ing. Raúl Omar Escamilla Guevara y al M. Héctor Muñoz González por todos sus sabios consejos en la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Jaime Eugenio Antonio Pallares por su ayuda para explicarme el proceso de síntesis por el método de sales fundidas.

A mis amigos de la carrera, los "Superior Beings", Manuel Noriega, Frida Toríz, Jessica Espino, Kovan Cadena, Daniela Rubio, Joshua Cornejo, Bruce Nolasco, Miranda Jaramillo y Helios Farrell, por todos los momentos felices, los difíciles, pero sobre todo por acompañarme en este viaje.

A mis amigos de la prepa "El Clan", Daniel Viveros, Metzli Sierra, Ricardo Álvarez, Cinthia Hernández, Katherine Zepeda, Luis Camacho y Bryan Álvarez, por todos los momentos que

pasamos juntos y por su apoyo en todos estos años.

A mis amigas del curso propedéutico para ingreso a la maestría, Mariana Baruch, Alejandra Martínez, Monserrat Negrete, Sofía Flores, Daniela Silva y Zaira Pérdomo, por acompañarme en el último tramo de la escritura de este trabajo y ser un gran apoyo emocional.

A los miembros de Sumi, Kassandra Salguero, Samuel Puente, Miguel Duarte y Héctor Díaz, por su enorme apoyo en todo este proceso y por su sumistad.

A Itzel Alejandra Neria Zavala, por su amistad incondicional y por haber sido una parte importante de mi vida, desde donde sea que te encuentres, gracias.

A Sergio Alfonso Pelayo Escalera, por haber sido un gran maestro y posteriormente un gran amigo, gracias por todos los consejos.

A los perritos: Benji, Olenka, Molly, Nicole y Lyra, por todo el apoyo emocional brindado y su amor desinteresado.

Al proyecto PAPIIT, por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme usar el equipo de sus instalaciones.

A la M. en C. Adriana Tejeda por su apoyo con el equipo de rayos X y al Fís. Lázaro Huerta Arcos, por el apoyo en las medidas de XPS.

Resumen

En el presente trabajo se realizó el estudio de la estructura cristalina y propiedades electrónicas al sustituir Y^{+3} por Zn^{+2} en el compuesto tipo pirocloro $Y_2Ti_2O_7$. Se sintetizaron muestras de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 por el método de sales fundidas y complementado con diversos tratamientos térmicos. Las propiedades estructurales fueron estudiadas por medio de difracción de rayos X mientras que las propiedades electrónicas se observaron por medio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

A través del método de Rietveld se determinó que el parámetro de red del sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 disminuye con el aumento de la cantidad de Zn. Esto provocó un incremento de la distancia de enlace promedio Ti – O, mientras que las distancias Y – O disminuyen. A su vez, los ángulos de enlace Ti – O(1) – Ti y O(1) – Y – O(1) disminuyen, mientras que los ángulos O(1) – Ti – O(1) y Y – O(1) – Y aumentan.

Estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X mostraron a través de un análisis de los orbitales Y 3d y Ti 2p que el ión Y presenta una valencia de +3, mientras que el ión Ti presenta una valencia mixta de +3 y +4 asociada con el tratamiento térmico de los polvos y la consecuencia de generar defectos puntuales en la red. Por otra parte, la deconvolución del orbital O 1s sugirió la existencia de vacancias de oxígeno. Las medidas de la banda de valencia medida por XPS mostraron un incremento a 0 eV de la banda de valencia conforme la cantidad de Zn incrementa, como consecuencia se propone un aumento en la conductividad.

Capítulo 1

Introducción

Los compuestos tipo pirocloro han sido ampliamente estudiados en años recientes debido a sus diferentes propiedades físicas y químicas. La gran diversidad de estas condiciones han hecho que los pirocloros tengan distintas aplicaciones en diferentes sectores, se han encontrado pirocloros útiles para crear celdas de combustible [1], para la elaboración de pigmentos cerámicos [2] e incluso para almacenar desechos radiactivos [3].

Una de las propiedades más interesantes de estos compuestos es la conductividad, se han reportado pirocloros semiconductores[4] e incluso superconductores[5]. Sin embargo, estos materiales pueden mejorar sus propiedades mediante la sustitución de otro elemento en alguno de sus sitios, por ejemplo, se tiene reportado que en el sistema $Y_{2-x}Zn_xRu_2O_7$ la conductividad incrementa con el aumento en la cantidad de Zn[6], es por ello que este trabajo busca investigar los efectos de la sustitución de átomos de zinc en el lugar de los sitios de itrio de la estructura tipo pirocloro $Y_2Ti_2O_7$, con la diferencia de que no solo se busca incrementar la conductividad eléctrica, sino que debido a las posibles valencias que posee el titanio, se busca estudiar si se produce un aumento de la conductividad iónica debido a la presencia de vacancias de oxígeno.

Específicamente, se pretende inducir un aumento en los portadores de carga del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$

con sustituciones divalentes en los sitios Y^{+3} por Zn^{+2} , como consecuencia se espera que el parámetro de red a disminuya por la diferencia de radios iónicos, a su vez, que incremente la banda de valencia y en consecuencia, disminuya la brecha de energía.

El objetivo general busca determinar de qué manera influyen las sustituciones divalentes en los sitios trivalentes al comportamiento electrónico y estructural del sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$.

De manera más puntual se pretende lograr lo siguiente:

- a) Encontrar las condiciones óptimas para sintetizar los pirocloros $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 por la técnica de sales fundidas.
- b) Caracterizar la estructura cristalina, inicialmente se identificará la fase cristalina por medio de la técnica de difracción de rayos X, posteriormente los cambios estructurales debido a la sustitución de zinc serán analizados por medio de las variaciones en los parámetros de red y posiciones atómicas, para ello se refinará la estructura cristalina por el método de Rietveld.
- c) Identificar los orbitales químicos de los compuestos por medio de la espectroscopía de fotoelectrones con rayos X, para así caracterizar los cambios en los estados de oxidación de los elementos presentes en las muestras a estudiar y determinar el cambio en la banda de valencia por la presencia de Zn.

Capítulo 2

Generalidades sobre los compuestos tipo pirocloro.

2.1. Estructura cristalina

Los pirocloros son una familia de compuestos cuya fórmula química es $A_2B_2O_6O'$ y que poseen la misma estructura cristalina del mineral $(NaCa)(NbTa)O_{6F}$ [7]. Se le ha descrito de muchas formas a lo largo de los años, Cook y Jaffe argumentaron que dicha estructura era un derivado de la fluorita [8], la cual tiene una estructura cúbica cuyo grupo espacial es $Fm\bar{3}m$. Otra forma de ver a la estructura es como dos subredes interpenetradas, una conformada por $[A_2O']$ y la otra por $[B_2O_6]$ [9], una forma más de observar al sistema consiste en considerar una red de octaedros formados por $[BO_6]$ los cuales están enlazados entre sí por las esquinas con los cationes A[10]. La estructura tipo pirocloro para el $Y_2Ti_2O_7$ se muestra en la figura 2.1.

El grupo espacial de los pirocloros es el $Fd\bar{3}m$, lo que implica que es una red cúbica centrada en las caras, posee cuatro sitios cristalográficos no equivalentes con posiciones A: 16d (1/2, 1/2, 1/2), B: 16c (0, 0, 0), O: 48f (x, 1/8, 1/8) y O': 8b (3/8, 3/8, 3/8). La posición O 48f en la coordenada x varía entre los 0.322 y 0.331 para los titanatos como se muestra en la tabla 2.1.

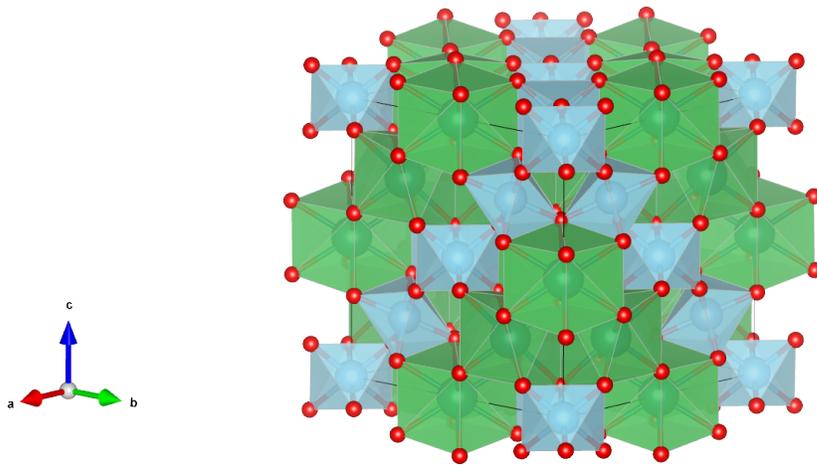


Figura 2.1: Estructura del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$, los octaedros azules corresponden a los formados por TiO_6 mientras que los verdes son los poliedros formados por YO_8 .

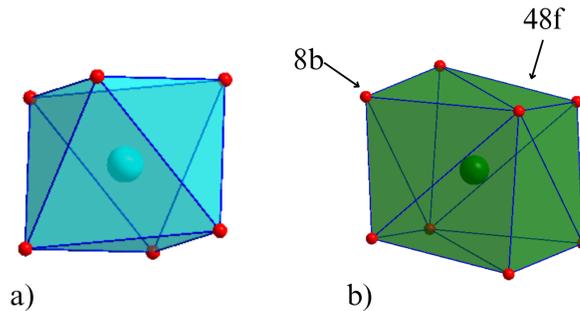


Figura 2.2: Poliedros de a) TiO_6 y b) YO_8 para el pirocloro $Y_2Ti_2O_7$.

Los sitios A del sistema son ocupados por elementos con valencias +2 y +3. Dentro de la estructura presentan una coordinación ocho con los átomos de oxígeno más próximos, formando así un antiprisma cuadrado donde 6 oxígenos (O48f) son equidistantes de A y dos oxígenos (O8b) son centrales y sobre el mismo eje. Por otro lado, los sitios B son ocupados por elementos con valencias +4 o +5 para asegurar el balance de carga con los sitios A y el oxígeno. Estos sitios presentan una coordinación seis con los átomos de oxígeno (O48f) más cercanos, lo que significa que forman octaedros, generalmente apilados en zigzag a lo largo de una dirección.[11].

Los poliedros que forman los sitios A y B con los oxígenos en el pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ se muestra en la figura 2.2.

Tabla 2.1: Valores de la posición O48f para diferentes pirocloros de la forma $A_2Ti_2O_7$, con $A = Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu, Y$, obtenido de [12].

Pirocloro	Parámetro de red a (Å)	Posición O48f x
$Sm_2Ti_2O_7$	10.233	0.327
$Eu_2Ti_2O_7$	10.196	0.327
$Gd_2Ti_2O_7$	10.185	0.322
$Dy_2Ti_2O_7$	10.124	0.323
$Er_2Ti_2O_7$	10.087	0.331
$Lu_2Ti_2O_7$	10.018	0.330
$Y_2Ti_2O_7$	10.095	0.328

2.2. Propiedades de los pirocloros.

Los óxidos tipo pirocloro poseen diversas propiedades físicas debido a sus diferentes composiciones químicas. Se han encontrado pirocloros que presentan un transición metal-aislante a bajas temperaturas como los compuestos $R_2Ir_2O_7$ ($R=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$ y Ho) [13], también se ha descubierto que ciertos óxidos de este tipo son conductores iónicos como el sistema $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ [14], a su vez también pueden presentar comportamiento de semiconductores como el $Tm_2Ti_2O_7$ [4] o como en el caso de los pirocloros $R_2Mo_2O_7$ ($R=Nd, Sm$ y Gd)[15]. La fase superconductor también ha sido reportada para el material $Cd_2Re_2O_7$ con temperatura crítica de 1.1 K[5].

Otra propiedad interesante hallada en estos compuestos es su magnetismo, los pirocloros $R_2Mo_2O_7$, ($R=Nd, Sm, Gd$) exhiben una transición de fase ferromagnética a 96, 80 y 57 K respectivamente[15], también puede presentarse antiferromagnetismo como es el caso del compuesto $Gd_2Ti_2O_7$ [16]. Por otro lado, se ha reportado comportamiento paramagnético en el estanato $Nd_2Sn_2O_7$ [17] e incluso diamagnético como en el $Cd_2Re_2O_7$ [5]. La gran variedad de propiedades magnéticas de

los pirocloros no se limita solo a dichas configuraciones, si no que debido a su arreglo estructural presentan frustración magnética.

Este término fue propuesto en 1977 [18] para referirse a la situación en la que una gran fracción de sitios magnéticos en una red están sujetos a un número de interacciones antiferromagnéticas que no se satisfacen simultáneamente debido a la configuración geométrica del sistema, provocando la incapacidad del sistema para evolucionar hacia un estado base, es decir, los espines pueden apuntar solo en dos direcciones (arriba o abajo) interactuando con el vecino más cercano en un arreglo triangular o tetraédrico. Bajo estas condiciones es imposible que tres espines estén alineados de manera antiparalela (espines de Ising)[19]. Por lo que estos materiales no presentan una transición hacia un estado magnético ordenado de largo alcance. Debido a esta configuración de espines, los pirocloros presentan diversos estados magnéticos como vidrio de espín (spin glass)[20], líquido de espín (spin-liquid)[21][22], y hielo de espín (spin-ice) [23][24].

Desde el punto de vista de las aplicaciones, los pirocloros se emplean como materiales fotocatalíticos para aplicaciones ambientales y de energía [25], electrolitos sólidos [26][27], ánodos [28][29] y cátodos [30] para sensores y celdas de combustible, catálisis [31][32], dieléctricos [33] y materiales para la encapsulación de actínidos y otros desechos nucleares [3].

2.3. Características del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$

El pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ ha sido ampliamente estudiado debido a sus interesantes propiedades físicas como su comportamiento semiconductor. Es conocido por su rendimiento como buen conductor iónico debido a la presencia de vacancias de oxígeno [1], cálculos teóricos de la densidad total y parcial de estados de este material muestran que la banda de valencia consiste mayormente de orbitales O 2p con pequeñas contribuciones de los orbitales Ti 3d y Y 3d, mientras que para la banda de conducción se tienen orbitales Ti 3d mayormente, esto se puede

apreciar en la figura 2.3 [34][35][36].

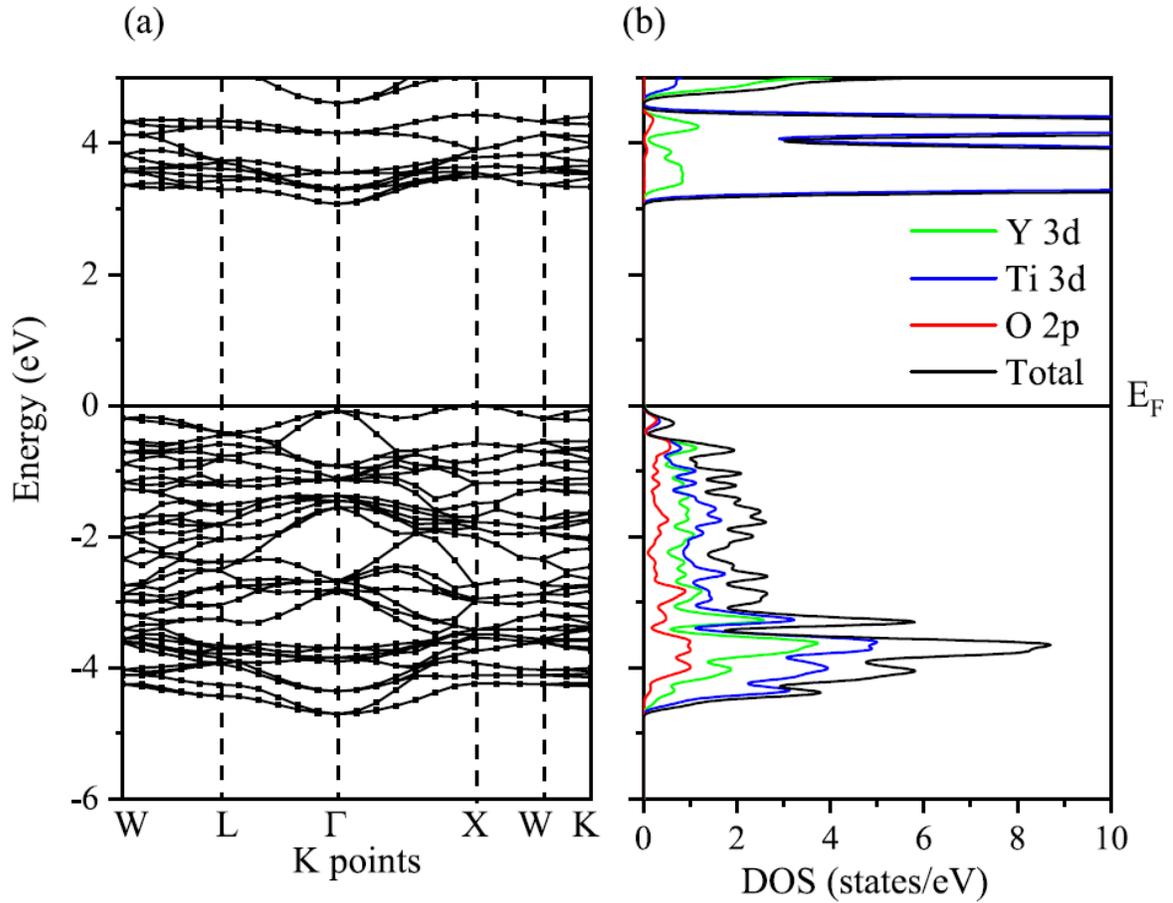


Figura 2.3: a) Estructura de bandas y b) Densidad de estados de $Y_2Ti_2O_7$, obtenido de [36].

Otro estudio ha arrojado que el pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ posee una brecha de energía de 3.12 eV lo que indica que este material es un semiconductor como se muestra en la figura 2.4. [35][37][38].

Estudios teóricos indican que la brecha de energía es indirecta[36][38]. Se han encontrado varios usos para este material, algunos de los más destacados incluyen su uso como pigmento cerámico [2], en forma de nanopartículas para la creación de aceros reforzados por dispersión de óxidos (ODS)[39], en la creación de celdas fotovoltaicas [40], para crear nanomateriales con propiedades luminiscentes [41] y para contener desechos radiactivos [42].

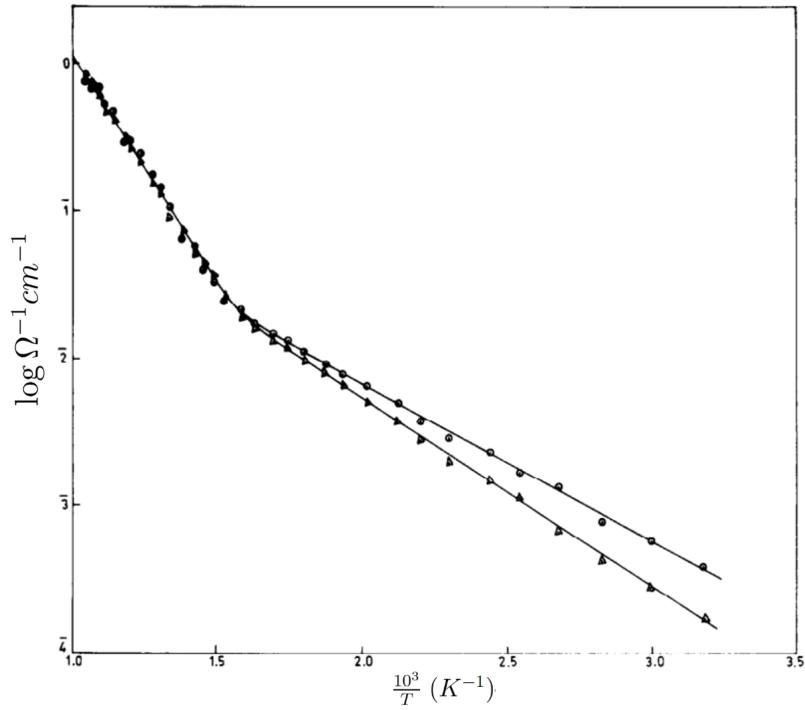


Figura 2.4: Gráfica del logaritmo de la conductividad de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ contra $10^3/T$, adaptado de [37].

Por todas estas fascinantes propiedades es sumamente interesante estudiar el cambio de las propiedades del compuesto $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ al sustituir los sitios de Y^{+3} con Zn^{+2} .

Capítulo 3

Antecedentes teóricos.

3.1. Cristales

Un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas con un ordenamiento de largo alcance que presentan simetría traslacional y rotacional. Para formar un cristal se requieren dos componentes, por un lado, una red cristalina que cumpla con las propiedades de simetría antes mencionadas, por otro, un átomo o molécula que funcione como motivo de la red y sea la unidad fundamental asimétrica que se repita a lo largo de todo el cristal[43]. Para formar la red se utilizan traslaciones discretas por medio de vectores primitivos linealmente independientes $\mathbf{a}_i \in \mathbb{R}^n$ [44]:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n m_i \mathbf{a}_i \quad (3.1)$$

Donde $m_i \in \mathbb{Z}$, n indica la dimensión del cristal que se está trabajando, por lo general, las dimensiones que más se trabajan son $n = 2, 3$, siendo la última de mayor interés debido a que corresponde con la dimensión del mundo observable. Estos vectores definen en general una hipersuperficie que se conoce como *celda unidad*, la cual sirve como bloque fundamental para construir toda la red. En particular, para el caso $n = 3$ se tiene que:

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c} \quad (3.2)$$

y el volumen de la celda unidad en consecuencia es:

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (3.3)$$

3.1.1. Redes de Bravais

El estudio de la cantidad de redes cristalinas que existen considerando las simetrías traslacionales y rotacionales corresponde a la teoría de grupos. En dicho marco teórico se definen los grupos puntuales y espaciales como conjuntos de simetrías geométricas que preservan respectivamente un punto y el espacio bajo operaciones de simetría.

De los 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales que existen, para el caso tridimensional solo se pueden obtener 14 posibles redes[45], a las que se les conoce como *redes de Bravais*, al ser redes tridimensionales, la convención es llamar a los vectores de la base como \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , mientras que a los ángulos que se forman entre cada par de vectores se les llama α (para el ángulo entre \mathbf{b} y \mathbf{c}) β (para el ángulo entre \mathbf{a} y \mathbf{c}) y γ (para el ángulo entre \mathbf{a} y \mathbf{b}). En la figura 3.1 se observa el ejemplo de la estructura del cloruro de sodio.

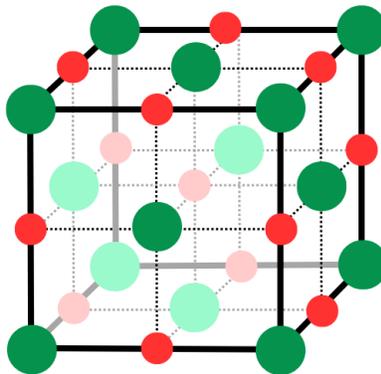


Figura 3.1: Representación de la estructura cristalina del NaCl (FCC), en rojo se encuentran representados los átomos de Na, mientras que en verde se encuentran los de Cl.

Para trabajar con una red cristalográfica es necesario identificar sus diferentes componentes, una de las herramientas más útiles para hacer eso es por medio de la ecuación 3.2 que permite ubicar a cualquier sitio del cristal, sin embargo, existe otra forma de ver a la estructura cristalina, debido a que el cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas con una simetría de largo alcance, existen planos en diferentes direcciones del cristal. Las direcciones y los planos pueden ser identificados mediante los índices de Miller.

3.1.2. Índices de Miller

Para la identificación de un plano o dirección cristalográfica en un arreglo cristalino existen tres números denominados como h , k y l relacionados con la red recíproca, a dichos valores se les llama *índices de Miller*, estos números son enteros y existen reglas para denotar de manera unívoca a una dirección o plano[46]. El origen de estos índices se detalla a continuación.

Por medio de la transformada de Fourier se puede acceder a un espacio equivalente denominado como *espacio recíproco*. Dicha conexión viene de lo que clásicamente se conoce como el *espacio fase*, donde usualmente se trabaja el formalismo matemático de Hamilton.[47].

Dado que la mecánica cuántica también hace uso del operador \hat{H} , es válido cuestionar si el espacio recíproco contiene información relevante del sistema de interés, de forma más específica, si se considera la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ en el espacio de posiciones de un sistema cuántico, se puede obtener su análogo por medio de la siguiente expresión:

$$\psi(\mathbf{k}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r \quad (3.4)$$

En este punto es lógico pensar que así como se puede describir a un cristal por medio de tres vectores en el espacio real, algo similar se debería poder construir en el espacio recíproco, consi-

derese ahora un elemento dispersor m que se encuentra a una distancia D de un detector, donde $D \gg 1$, es decir, que se encuentra muy lejos del elemento dispersor. Si la onda dispersada por dicho elemento viene dada por:

$$\phi_m = \frac{A}{D} e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_m + \mathbf{k}_m \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{r}_m) - \omega t)} \quad (3.5)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, \mathbf{r}_m es el vector posición del elemento dispersor respecto al centro de la celda unidad, \mathbf{k}_0 es el vector de onda incidente y \mathbf{k}_m el vector de onda dispersada. Sea \mathbf{k} el vector de onda que apunta en la misma dirección que \mathbf{D} , debido a que $D \gg 1$ entonces se puede hacer la aproximación:

$$\mathbf{k}_m = \mathbf{k} \quad (3.6)$$

Si se renombra:

$$f_m = e^{-i\omega t} \quad (3.7)$$

Entonces la onda se puede escribir como:

$$\phi_m = \frac{A}{D} f_m e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_m + \mathbf{k} \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{r}_m))} = \frac{A}{D} f_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}} e^{i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \quad (3.8)$$

El argumento anterior es válido para cualquier centro dispersor m en el cristal que cumpla con $D \gg 1$ por lo que si hay N centros distintos se tiene que la onda total es una suma de cada una de las ondas producidas por estos puntos, es decir:

$$\phi = \frac{A}{D} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}} \sum_{m=1}^N f_m e^{i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \quad (3.9)$$

Definiendo a la suma como el *factor de estructura* F se tiene que:

$$\phi = \frac{A}{D} F e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}} \quad (3.10)$$

Debido a la periodicidad de la red, se debe cumplir que:

$$e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_m} = e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_m+\mathbf{R}_{n_1,n_2,n_3})} \quad (3.11)$$

Donde:

$$\mathbf{R}_{n_1,n_2,n_3} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (3.12)$$

Con \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} los vectores de la red y n_1 , n_2 y n_3 enteros. Para que la condición 3.11 se cumpla es necesario que:

$$e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n_1,n_2,n_3}} = 1 \quad (3.13)$$

Condición que se cumple si y solo si:

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n_1,n_2,n_3} = 2\pi M \quad (3.14)$$

Con $M \in \mathbb{Z}$, en particular si se considera a los propios vectores de la red se tiene que:

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \quad (3.15)$$

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \quad (3.16)$$

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \quad (3.17)$$

Al conjunto de ecuaciones que aparecen arriba se les conoce como las ecuaciones de Laue y a los números enteros h , k , l se les conoce como los *índices de Miller*, de acuerdo a lo anterior se define al espacio recíproco como:

$$\mathbf{r}^* = \frac{\Delta\mathbf{k}}{2\pi} \quad (3.18)$$

Y por tanto las ecuaciones de Laue se reescriben como:

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a} = h \quad (3.19)$$

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{b} = k \quad (3.20)$$

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{c} = l \quad (3.21)$$

Partiendo de lo anterior se puede definir una base en el espacio recíproco con tres vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* tal que:

$$\mathbf{r}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.22)$$

De donde se sigue que los vectores son:

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{V}\mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad (3.23)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{1}{V}\mathbf{c} \times \mathbf{a} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{1}{V}\mathbf{a} \times \mathbf{b} \quad (3.25)$$

Con V dado por la expresión 3.3, por lo que la norma de estos vectores es:

$$a^* = \frac{1}{V}bc \sin \alpha \quad (3.26)$$

$$b^* = \frac{1}{V}ac \sin \beta \quad (3.27)$$

$$c^* = \frac{1}{V}ab \sin \gamma \quad (3.28)$$

Con α , β y γ los ángulos entre los vectores \mathbf{b} y \mathbf{c} , \mathbf{a} y \mathbf{c} y \mathbf{a} y \mathbf{b} respectivamente.

Para escribir una dirección usando los índices de Miller se utilizan corchetes $[hkl]$, mientras que para denotar un plano se utilizan paréntesis (hkl) , en ocasiones también es necesario hacer referencia a un conjunto de planos o direcciones paralelos entre sí, para señalar a cada uno se

utilizan respectivamente $\langle hkl \rangle$ y $\{hkl\}$.

3.2. Principios de difracción de rayos X

Una de las formas de estudiar las propiedades estructurales de un cristal es por medio de su interacción con radiación electromagnética por medio de la difracción, para conseguir que esto suceda es necesario conocer primero la escala de tamaño en la que se está trabajando, para el caso de un cristal, el parámetro de red es del orden de $10^{-10}m$, también conocidos como Angstrom (\AA), por lo que para poder difractar radiación incidente sobre el material es necesario utilizar radiación con una longitud de onda del mismo orden, a principios del siglo XX se descubrió un tipo de radiación que coincide con dichas características la cual hoy se conoce como rayos X[46], el tipo de radiación más común utilizada para este tipo de estudios es la radiación característica de $\text{Cu-K}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54\AA es ideal para los órdenes de magnitud que se utilizan en estos casos.

3.2.1. Ley de Bragg

Cuando los rayos X inciden sobre los electrones de los átomos que conforman la red, estos difractan la radiación incidente, es decir, reciben la radiación y la redireccionan. Debido a que este proceso ocurre con los diferentes átomos en la red, se produce un fenómeno de interferencia que puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la dirección de la radiación, particularmente, la interferencia constructiva es de interés debido a que habrá un máximo en la dirección en la que se produce.[43]

De manera más formal, si se consideran los planos de un cristal y un haz incidente de rayos X con una longitud de onda λ , así como su haz difractado con la misma longitud de onda como se observa en la figura 3.2, entonces se puede deducir lo siguiente.

Para que exista la interferencia constructiva los rayos difractados en diferentes planos deben de estar en fase, esto significa que la diferencia de camino óptico que recorren ambos rayos debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda, es decir:

$$\delta = n\lambda \quad (3.29)$$

En la figura 3.2 se puede notar que la diferencia de camino óptico entre el rayo de arriba y abajo viene dado por la suma de los catetos inferiores de los dos triángulos rectángulos que se forman al trazar una línea perpendicular desde los rayos incidente y difractado al elemento de dispersión de arriba. Para encontrar el valor de dichos catetos se utiliza la relación trigonométrica del coseno:

$$a = r \cos \alpha \quad (3.30)$$

$$a' = r \cos \beta \quad (3.31)$$

Por lo que es necesario encontrar α y β en términos de los ángulos θ y ϕ , para ello se observa en el plano inferior que:

$$\alpha + \beta + 2\theta = \pi \quad (3.32)$$

Por otro lado, se sabe que la relación entre la distancia de los elementos dispersores r y la distancia interplanar d viene dada por:

$$d = r \cos \phi \quad (3.33)$$

Además, en ese mismo triángulo rectángulo que se forma entre r y d se puede determinar que el ángulo β vale:

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \phi - \theta \quad (3.34)$$

Sustituyendo 3.34 en 3.32 y despejando α se tiene que:

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \phi - \theta \quad (3.35)$$

Y sustituyendo 3.34 y 3.35 en 3.30 y 3.31:

$$\begin{aligned} a &= r \cos \alpha = r \cos \left(\frac{\pi}{2} + \phi - \theta \right) = r \cos \frac{\pi}{2} \cos (\phi - \theta) - r \sin \frac{\pi}{2} \sin (\phi - \theta) \\ &= r \sin \theta - \phi = r \sin \theta \cos \phi - r \sin \phi \cos \theta \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} a' &= r \cos \beta = r \cos \left(\frac{\pi}{2} - \phi - \theta \right) = r \cos \frac{\pi}{2} \cos (\phi + \theta) + r \sin \frac{\pi}{2} \sin (\phi + \theta) \\ &= r \sin \theta + \phi = r \sin \theta \cos \phi + r \sin \phi \cos \theta \end{aligned} \quad (3.37)$$

Dado que la diferencia de camino óptico es la suma de a y a' entonces por medio de 3.29, 3.36 y 3.37 se sigue que:

$$\begin{aligned} n\lambda &= a + a' = r \sin \theta \cos \phi - r \sin \phi \cos \theta + r \sin \theta \cos \phi + r \sin \phi \cos \theta \\ &= 2r \sin \theta \cos \phi \end{aligned} \quad (3.38)$$

Y usando 3.33 se concluye que:

$$\boxed{n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta} \quad (3.39)$$

La expresión anterior es conocida como la *ley de Bragg*, si en particular se considera el primer máximo de la difracción, es decir $n = 1$, entonces la ley de Bragg se puede reescribir como:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.40)$$

Por otra parte, es posible relacionar la distancia d_{hkl} con la norma del vector de posición en el espacio recíproco de la expresión 3.22 por medio de:

$$|\mathbf{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.41)$$

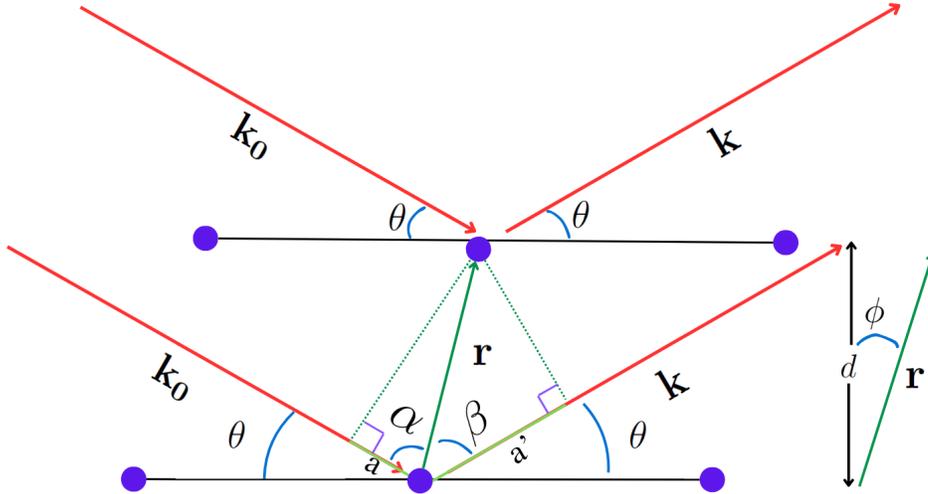


Figura 3.2: Esquema de los planos cristalográficos de un cristal, los puntos azules indican átomos, mientras que las flechas rojas indican la dirección de los rayos X.

Desarrollando dicha relación:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \mathbf{r}_{hkl}^* \cdot \mathbf{r}_{hkl}^* = \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \end{aligned} \quad (3.42)$$

Donde α^* , β^* y γ^* son los ángulos entre \mathbf{a}^* y \mathbf{b}^* , \mathbf{a}^* y \mathbf{c}^* y \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* respectivamente. Se puede obtener una relación entre los ángulos en el espacio real y los ángulos en el espacio recíproco:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \quad (3.43)$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (3.44)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (3.45)$$

Si en particular se tiene un sistema cristalino con estructura cúbica entonces $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$ y $V = a^3$, por lo que de la expresión 3.42 se deduce que:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.46)$$

Y utilizando de nuevo la expresión 3.40 se obtiene finalmente que:

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.47)$$

Esta ecuación será de utilidad más adelante en el análisis de resultados.

3.3. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld

En 1969 Hugo Rietveld publicó un artículo donde proponía un método innovador para ajustar distintos parámetros de las redes cristalinas a partir de los patrones de difracción generados por neutrones [48]. Posteriormente, su uso se extendió para la difracción por rayos X, actualmente recibe el nombre de *Refinamiento Rietveld*.

El método de Rietveld consiste en una optimización por mínimos cuadrados dónde lo que se busca optimizar es la función[49]:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (3.48)$$

Donde y_i y y_{ic} son respectivamente las intensidades observadas y calculadas en el punto i del patrón de difracción, mientras que W_i es el peso asignado a dichas intensidades definido por

$1/y_i$. A su vez, para calcular la intensidad calculada se utiliza la siguiente ecuación:

$$y_{ic} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.49)$$

Donde:

- s es un factor de escala
- K simboliza a los índices de Miller h, k, l de la difracción de Bragg
- L_K contiene al factor de Lorentz, polarización y multiplicidad
- ϕ es el perfil del pico
- P_K es la función de orientación preferencial
- A es el factor de absorción
- F_K es el factor de estructura correspondiente a la difracción de Bragg
- y_{bi} es la intensidad del fondo

Además, el factor de estructura es una cantidad que depende de los índices de Miller y del factor de dispersión atómico por medio de:

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-M_j) \quad (3.50)$$

Donde N_j es el sitio de ocupación de los átomos en la unidad asimétrica, F_j es el factor de dispersión atómico y M_j viene dado por:

$$M_j = \frac{8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.51)$$

Con u_s^2 el desplazamiento térmico medio del j-ésimo átomo paralelo al vector de difracción. Las principales funciones que se utilizan para modelar la forma del pico de difracción son:

1. Gaussiana:

$$G(\theta_i - \theta_K) = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_0(\theta_i - \theta_K)^2 / H_K^2) \quad (3.52)$$

Donde H_K es el ancho máximo a altura media y C_0 es una constante de normalización.

2. Lorentziana:

$$L(\theta_i - \theta_K) = \frac{C_1^{1/2}}{H_K \pi} \left(1 + C_1 \frac{(\theta_i - \theta_K)^2}{H_K^2} \right)^{-1} \quad (3.53)$$

3. Pseudo-Voigt:

$$pV(\theta_i - \theta_K) = \eta L(\theta_i - \theta_K) + (1 - \eta)G(\theta_i - \theta_K) \quad (3.54)$$

Con $\eta = NA + Nb(2\theta)$ que son parámetros refinables.

Existen otras funciones para modelar a los picos pero las mencionadas anteriormente son las principales.

Por otro lado, para modelar la línea base se pueden utilizar diferentes métodos, sin embargo el más común es por medio de los polinomios de grado n conocidos como *polinomios de Cheyseyev*.

Es necesario saber si el refinamiento que se está realizando es confiable, por lo cual se han definido cantidades que indican el grado de confianza del ajuste, una de ellas es el residuo del perfil pesado que indica el proceso del refinamiento pues contiene la cantidad S_y :

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right)^{1/2} \quad (3.55)$$

Por otro lado esta el residuo de perfil esperado:

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right)^{1/2} \quad (3.56)$$

Donde N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar, ésta cantidad indica la calidad de los datos medidos experimentalmente. A partir de las dos cantidades anteriores se puede definir un factor de bondad dado por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} = \frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ic})^2}{N - P} \quad (3.57)$$

El factor de bondad es de particular importancia debido a que idealmente, mientras mejor sean las medidas, χ^2 va a tender a 1, por lo que cualquier patrón de difracción ajustado por el método de Rietveld que tenga una χ^2 cercano a uno serán confiables.

3.4. Principios de la espectroscopia fotoelectrónica por rayos

X.

En la caracterización de un material también es posible identificar los orbitales atómicos y la banda de valencia, para ello se utiliza un principio de la física conocido como efecto fotoeléctrico que produce la emisión de electrones de un material y por medio del estudio de la energía cinética de dichos electrones se puede inferir un análisis sobre los orbitales atómicos de los elementos que conforman al material y su estado químico.

3.4.1. Efecto fotoeléctrico

A finales del siglo XIX, Heinrich Hertz observó y describió por primera vez el efecto fotoeléctrico [50], al observar que en el detector de uno de sus aparatos la distancia máxima de la chispa que se formaba entre los electrodos era menor cuando el detector era colocado en una

caja oscura, el suceso permaneció sin una explicación exitosa hasta 1905 cuando Albert Einstein publicó un artículo con los fundamentos físicos y matemáticos del fenómeno [51].

Si se considera un material sólido, es posible hacer que emita electrones por medio de su interacción con radiación electromagnética, cuando los fotones inciden en el material, estos tienen una energía dada por la relación de Planck:

$$E = h\nu \quad (3.58)$$

Donde ν es la frecuencia de la radiación incidente y h es la constante de Planck, Einstein concluyó que la energía cinética de los electrones emitidos debía ser igual a la diferencia entre la energía de los fotones y la energía invertida en desprender al electrón del material:

$$E_K = h\nu - W \quad (3.59)$$

Al parámetro W se le conoce como la función de trabajo y es la energía necesaria para arrancar un electrón justo afuera de la superficie del sólido, este parámetro depende del material que se estudie.

Entre las diferentes características del efecto fotoeléctrico se encuentra el hecho de que la energía cinética de los electrones no depende de la intensidad de la radiación incidente, sin embargo la cantidad de electrones emitidos sí lo hace, a su vez, existe una frecuencia umbral ν_0 por debajo de la cual ningún electrón es emitido.

3.4.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

Durante la década de 1960, el científico Kai Siegbahn se dedicó a investigar una aplicación del efecto fotoeléctrico orientada a la espectroscopía.

Usando como base el hecho de que los electrones pueden ser desprendidos de un material sólido por medio de radiación electromagnética, es posible cuantificar la energía cinética de dichos electrones para determinar la energía de enlace con la que estaban ligados al átomo. A esta técnica en un principio Siegbahn la denominó como Espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés), sin embargo en la actualidad se le conoce como Espectroscopía fotoelectrónica emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés).

La ecuación que describe la relación entre la energía cinética de los electrones y la energía de enlace se deriva de la expresión 3.59:

$$E_b = h\nu - (E_K + \phi) \quad (3.60)$$

Donde en este caso, E_b es la energía de enlace del electrón y ϕ es un factor relacionado con la función de trabajo del material, E_b está medida respecto al nivel de Fermi, es decir, el último nivel que ocupan los electrones en el k-espacio, donde la energía de enlace vale cero.[52]

Para asegurar la emisión de electrones de las capas internas de los átomos se utilizan rayos X de Al $K\alpha$ (1486.6 eV) o Mg $K\alpha$ (1253.6 eV). Debido a que mediante XPS la energía proporciona la interacción de enlace asociada con los electrones en un enlace atómico es posible utilizar ésta técnica para identificar los elementos presentes en un material; pues el espectro resultante de un material heterogéneo es proporcional a la suma de los espectros de cada uno de los elementos constituyentes.

La espectroscopía XPS es una técnica ideal para estudiar la superficie de los materiales debido a que las principales contribuciones al estudio provienen de electrones que se encuentran a una profundidad de decenas de angstroms de la superficie, ya que a mayor profundidad, sufren

una pérdida de energía debido a colisiones con otros electrones y terminan formando parte del fondo del espectro.

Tipos de picos en XPS

La gráfica resultante compara el número de electrones detectados proporcional con la energía de enlace en un intervalo determinado, como se aprecia en la figura 3.3. Por lo que se observa, se obtienen una variedad de picos que poseen diferentes orígenes así como la presencia de un fondo, el cual es conformado por electrones que perdieron energía por diversos procesos como colisiones inelásticas o por radiación de frenado al interactuar con el núcleo atómico. Las principales líneas se enlistan a continuación:

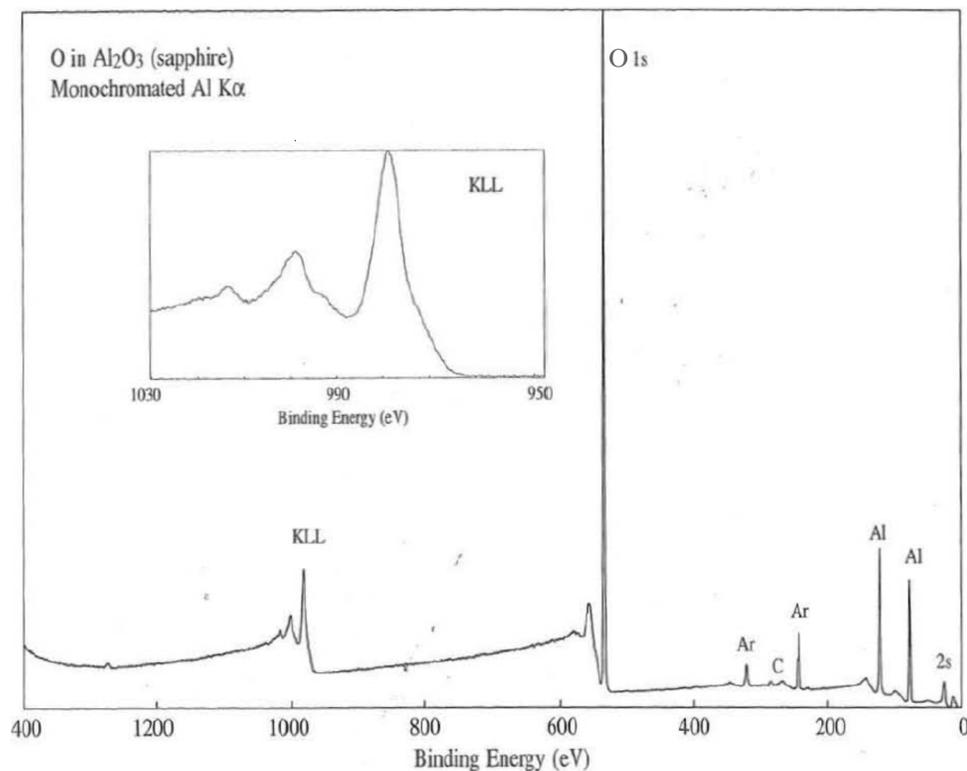


Figura 3.3: XPS del oxígeno en el compuesto Al₂O₃, Adaptado de [52]

- (a) Líneas fotoeléctricas: Los picos más prominentes de la gráfica están normalmente asociados con los electrones emitidos por efecto fotoeléctrico, son líneas con anchos pequeños

y características de los orbitales de cada elemento, el ancho del pico esta relacionado con el tiempo que dura el hueco generado por el electrón desprendido y con el ancho del pico principal de los rayos X, en la figura 3.3 se puede observar el pico correspondiente al orbital 1s del oxígeno.

- (b) Líneas Auger: Estas líneas se generan debido a los llamados *electrones Auger*, los cuales son generados debido a una segunda emisión de un electrón de una capa externa después de que un fotón desprendió a otro electrón de una capa interna, la energía cinética de dichos electrones no depende de la frecuencia de la radiación incidente, sin embargo su energía sumada con la del fotoelectrón emitido no puede superar la energía de la radiación, existen distintas formas en las que este efecto puede ocurrir, las cuatro principales son KLL, LMM, MNN y NOO, donde la primera letra indica la capa interna y las últimas la capa externa, en la figura 3.3 se puede observar una línea auger debido a una transición KLL en el oxígeno.

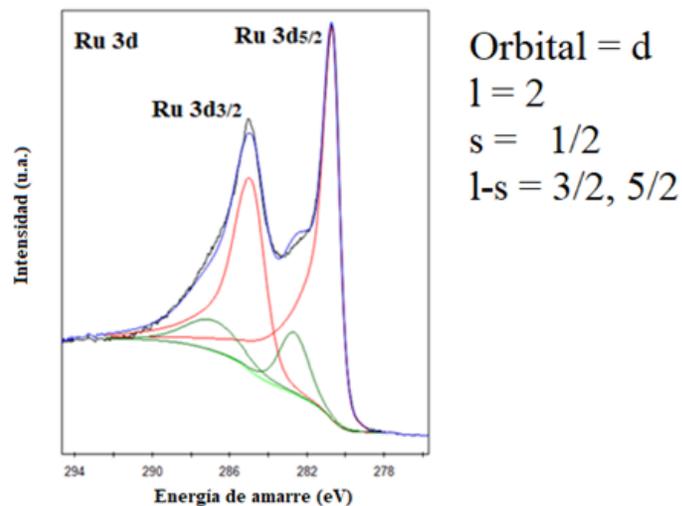


Figura 3.4: Diagrama que ejemplifica los desdoblamientos por acoplamiento spin orbita para el orbital 3d del Ru.

(c) Desdoblamiento debido a acoplamiento espín-orbita: Como es bien sabido, los electrones poseen dos posibles estados para el espín, lo que ocasiona que bajo interacciones con energía se pueda presentar un rompimiento de estados degenerados de la energía, en la figura 3.4 se puede apreciar el caso para el átomo de rutenio.

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1. Síntesis del compuesto tipo pirocloro $Y_2Ti_2O_7$

Para sintetizar los compuestos se utilizó el método de sales fundidas, que consiste en agregar una o varias sales con puntos de fusión bajos a la mezcla de elementos constituyentes del material a sintetizar. Al calentar los compuestos, las sales pasan a estado líquido y funcionan como un solvente, propiciando la reacción al incrementar el área de contacto entre los reactivos precursores[53]. Este método permite una síntesis a menor temperatura que la reacción de estado sólido.

Los reactivos para realizar la reacción fueron Y_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9 %), TiO_2 (Sigma Aldrich 99 %) y ZnO (Sigma Aldrich 99.999 %), mientras que las sales utilizadas fueron $NaCl$ (Sigma Aldrich 99.5 %) y KCl (Sigma Aldrich >99 %). La proporción sales compuesto fue de 1:1 molar para formar 1.5 gramos de polvo, mientras que entre las sales se usó una mezcla de 43.94 % de $NaCl$ y 56.05 % de KCl . En el apéndice A se hace un desglose del cálculo de sustancia utilizada para cada compuesto, se utilizó la ecuación 4.1 para obtener las proporciones adecuadas de cada material, los valores de x estudiados en este trabajo fueron $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$. En la tabla 4.1 se puede observar las cantidades utilizadas por compuesto.



Figura 4.1: Esquema de los pasos que sigue el método de sales fundidas.

Tabla 4.1: Cantidad de masa medida para cada sustancia.

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3
$m_{Y_2O_3}$ (g)	0.8785	0.8397	0.8004	0.7606
m_{TiO_2} (g)	0.6214	0.6252	0.6291	0.6330
m_{ZnO} (g)	0.0000	0.0319	0.0641	0.0967
m_{NaCl} (g)	0.6591	0.6591	0.6592	0.6593
m_{KCl} (g)	0.8409	0.8410	0.8409	0.8408

La figura 4.1 describe los pasos del método de sales fundidas. Primero se pesaron todos los reactivos en una balanza electrónica, después se procedió a molerlos en un mortero de ágata por una hora hasta que la mezcla poseía un aspecto fino y homogéneo, el polvo resultante se calentó en una mufla a una temperatura de 1300 °C durante 2 horas, los puntos de fusión del NaCl y el

KCl son respectivamente 801°C y 771°C [54], por lo que a dicha temperatura ambas sales están en su fase líquida. Pasadas las dos horas, se retiraron del horno y se dejaron los crisoles tapados enfriando a temperatura ambiente por 24 horas. Una vez a temperatura ambiente, se procedió a separar las sales del compuesto, para ello se utilizó agua destilada en un vaso de precipitados y por medio de agitación magnética se mezclaron 100ml de agua con el compuesto durante 15 minutos, posteriormente se filtró el agua con un filtro Millipore de 0.22 μm , los polvos se dejaron secar durante un día contenidos en un recipiente.

Una vez secos, se hicieron pastillas con los polvos aplicando una presión de 2 T durante 10 minutos, luego se calcinaron en la mufla a 1300 °C durante 12 horas. Las muestras fueron llevadas a rayos X para obtener un patrón inicial de 12 horas y así determinar si la fase deseada se había logrado, estos estudios arrojaron pequeñas impurezas asociadas a TiO₂ por lo que se procedió a moler las pastillas nuevamente por media hora y luego se volvieron a hacer pastillas aplicando una presión de 2 T por 10 minutos, se metieron a la mufla a 1300°C por 12 horas más, las medidas de rayos X revelaron la fase pura.

4.2. Caracterización estructural

4.2.1. Difracción de rayos X por el método de polvos

Para llevar a cabo esta medición es necesario preparar las muestras primero. Con el polvo obtenido en el proceso de síntesis se procede a depositarlo de forma compacta en un soporte de cristal, que posteriormente es colocado en el difractómetro.



Figura 4.2: Difractómetro Brucker Siemens D5000.

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Brucker Siemens D5000 a temperatura ambiente, la fuente de radiación utilizada fue $\text{Cu-K}\alpha$ cuya longitud de onda corresponde a 1.54 \AA , cada medición tuvo una duración de 12 horas a temperatura ambiente, se realizó la medición con valores de 2θ entre 10° y 110° con un paso de 0.02° entre cada paso.

4.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Las medidas de XPS se llevaron a cabo en un sistema ultra-high vacuum (UHV) Microsonde Scanning XPS PHI 5000 Versa Probe II como el de la figura 4.3 la fuente de rayos X utilizada fue $\text{Al-K}\alpha$ con energía de $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$. La superficie de las muestras fue tratada por 10 minutos con Ar^+ 2.0 kV a $0.25 \mu\text{Amm}^{-2}$. Los espectros fueron obtenidos a 45° de la normal de la superficie en el modo "Constant analyzer energy"(CAE).

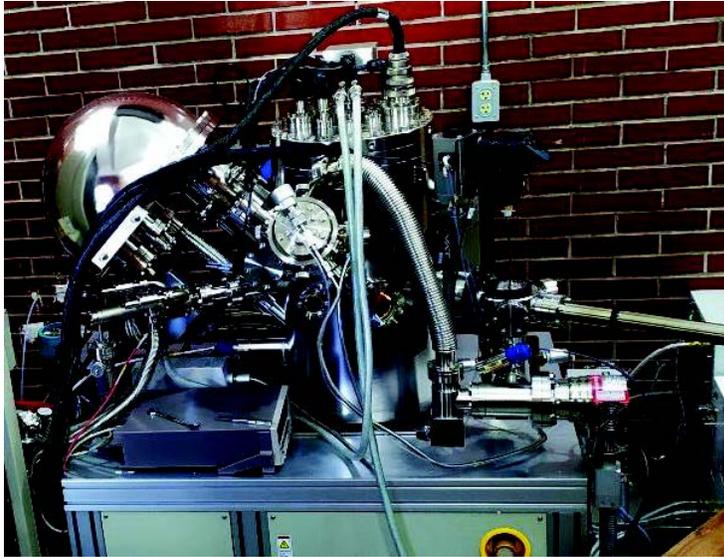


Figura 4.3: Sistema ultra-high vacuum (UHV) Microsonde Scanning XPS PHI 5000 Versa Probe II.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Difracción de rayos X del sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$

Por medio del programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction por sus siglas en inglés) se hizo el refinamiento Rietveld de los resultados obtenidos considerando que el grupo espacial al que pertenece este compuesto es el $Fd\bar{3}m$ (no 227.), este método fue explicado en la sección 3.3. En la figura 5.1 se presentan los patrones de difracción para los casos $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 , los picos de cada muestra indican que los compuestos obtenidos coinciden con el pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ (JCPDS No. 73-1697), a su vez, no se identificaron rastros de ninguna otra fase o impureza en las muestras, esto debido a la ausencia de picos en el difractograma no identificados con la fase de $Y_2Ti_2O_7$ así como a las medidas de XPS que se analizarán en el siguiente capítulo.

En el recuadro dentro de la figura 5.1 se puede apreciar un corrimiento hacia la derecha del pico central con $x = 0.0$ cuyos índices de Miller de acuerdo al programa MAUD son (222), esta tendencia coincide con el incremento de la cantidad de Zn en las muestras, el desplazamiento del pico a la derecha implica que la difracción ocurre a mayores ángulos, si se parte de la ecuación 3.47 y se reescribe:

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (5.1)$$

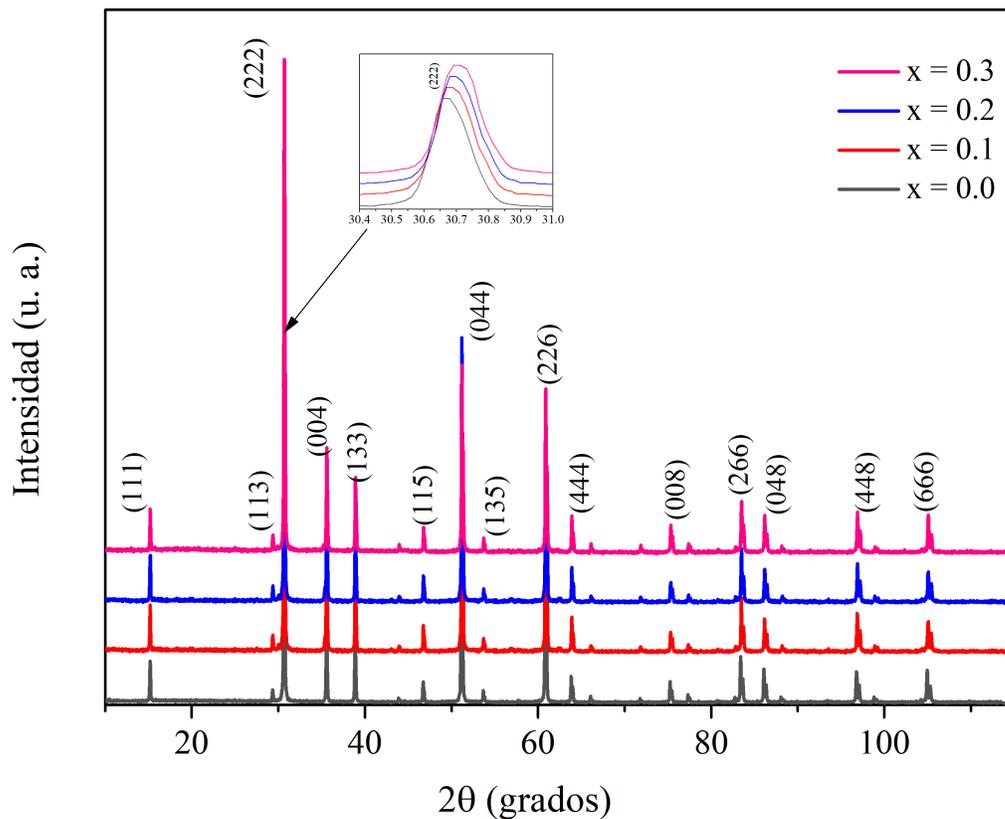


Figura 5.1: Patrones de difracción de rayos X correspondiente al sistema $(Y_{2-x}Zn_x)Ti_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 . En la gráfica interna se puede observar el corrimiento del pico con índices de Miller (222).

De la ecuación 5.1 se sigue que el parámetro de red para una red cúbica depende de los índices de Miller y del ángulo de difracción en el que se da la interferencia constructiva, para comparar lo que ocurre con los cuatro patrones de difracción se fijará un plano arbitrario del patrón, entonces la expresión 5.1 solo depende del ángulo para dicho plano, al observar el ángulo correspondiente al máximo en los cuatro casos se observa un corrimiento hacia la derecha, lo que implica que el ángulo de difracción de cada patrón va incrementando conforme la cantidad de Zn aumenta, dado que en este caso $2\theta \in [0, \pi)$, entonces $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ y el seno es una función creciente en dicho intervalo, entonces para cada caso y dado unos índices de Miller fijos, el pará-

metro de red irá disminuyendo pues el ángulo donde ocurre la máxima interferencia constructiva incrementa en cada muestra, la correlación entre esta reducción y el incremento de la cantidad de Zn en las muestras se debe a la diferencia de los radios iónicos de Y^{+3} (1.019\AA) respecto al Zn^{+2} (0.62\AA)[55], el espacio entre el sitio A y los oxígenos circundantes se reduce, lo que provoca una contracción de la estructura cristalina por disminución de su parámetro de red y en consecuencia, el volumen de la celda unidad.

En la tabla 5.1 se exhiben los parámetros estructurales de los compuestos analizados que se ajustaron con el refinamiento Rietveld, en la primera fila se observan los parámetros de red para las diferentes concentraciones de Zn, para el caso pristino se obtuvo un parámetro de $10.1008(1)\text{\AA}$, lo que es consistente con lo reportado para $Y_2Ti_2O_7$ [56][57][58]. El ajuste para cada uno de los casos tratados en este texto se presenta en las figuras B.1, B.2, B.3 y B.4 del apéndice B, en dichas figuras se observa la diferencia entre los patrones experimentales y los calculados. Dado que el factor χ de la tabla 5.1 para cada caso está acotado entre 1 y 2, el ajuste es confiable de acuerdo a lo discutido en la sección 3.3.

Otros parámetros estructurales mostrados en la tabla 5.1 fueron el volumen de la celda unidad ($V(\text{\AA}^3)$) que depende del parámetro a , el factor de ocupación de cada átomo (N) que indica la presencia del átomo en un sitio de la red donde 1 es el valor máximo que indica una ocupación total de ese sitio por la especie atómica, para el caso del Y se puede observar que su factor de ocupación disminuye mientras el del zinc aumenta. Por otro lado se tiene el factor B (\AA^2) que indica el movimiento relativo vibracional de los átomos en la red.

En la figura 5.2 se puede observar el comportamiento del parámetro de red a medida que la cantidad de Zn en el compuesto cambia, de acuerdo con la tendencia de dicha gráfica, el parámetro de red disminuye conforme el contenido de Zn aumenta, esto se observa en la línea punteada señalada en la gráfica, por medio de un ajuste por mínimos cuadrados se ajustó una

relación lineal para este comportamiento:

$$a = (-0.0605(x) + (10.1013))\text{Å} \quad (5.2)$$

Tabla 5.1: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$.

x		0.0	0.1	0.2	0.3
a(Å)		10.1008(1)	10.0962(1)	10.0887(1)	10.0889(2)
V(Å ³)		1030.55	1029.10	1026.80	1026.90
Y/Zn	B(Å ²)	0.33(3)	0.52(2)	0.22(2)	0.43(2)
	N	1.0(3)	0.9/0.1	0.8/0.1	0.7/0.3
Ti	B(Å ²)	0.33(3)	0.52(8)	0.22(2)	0.43(2)
	N	1.0	1.0(2)	1.0(2)	1.0
O(1)	B(Å ²)	0.79(3)	0.94(4)	0.49(2)	0.60(2)
	N	1.0(2)	1.0(2)	1.0(2)	1.0(1)
O(2)	Pos.X _{48f}	0.328(4)	0.328(5)	0.329(4)	0.329(3)
	B(Å ²)	0.79(3)	0.94(4)	0.49(2)	0.60(2)
	N	1.0(2)	1.0(2)	1.0(2)	1.0(2)
Longitud enlace (Å)					
Ti-O(1):6		1.952(3)	1.951(3)	1.953(1)	1.953(1)
[Ti - O _{avg}]		1.952	1.951	1.953	1.953
Pol.Vol.V _{Ti} (Å ³)		9.74	9.73	9.74	9.74
Y-O(1):6		2.490(2)	2.490(3)	2.481(3)	2.481(2)
Y-O(2):2		2.187(2)	2.186(2)	2.184(1)	2.184(1)
[Y - O _{avg}]		2.415	2.414	2.407	2.407
Pol.Vol.V _Y (Å ³)		22.72	22.69	22.49	22.49
V _Y /V _{Ti}		2.33	2.33	2.30	2.31
Ángulo enlace (°)					
Ti-O(1)-Ti		132.38	132.38	131.84	131.84
O(1)-Ti-O(1)		95.96	95.96	96.31	96.32
Y-O(1)-Y		91.57	91.57	91.90	91.90
O(1)-Y-O(1)		116.74	116.74	116.64	116.64
rel. radio iónico r _A /r _B		1.68	1.67	1.66	1.65
R _{wp} (%)		11.5	12.1	15.6	15.1
R _b (%)		8.8	9.3	12.1	11.6
R _{exp} (%)		6.9	8.7	9.8	9.7
χ		1.6	1.4	1.6	1.6

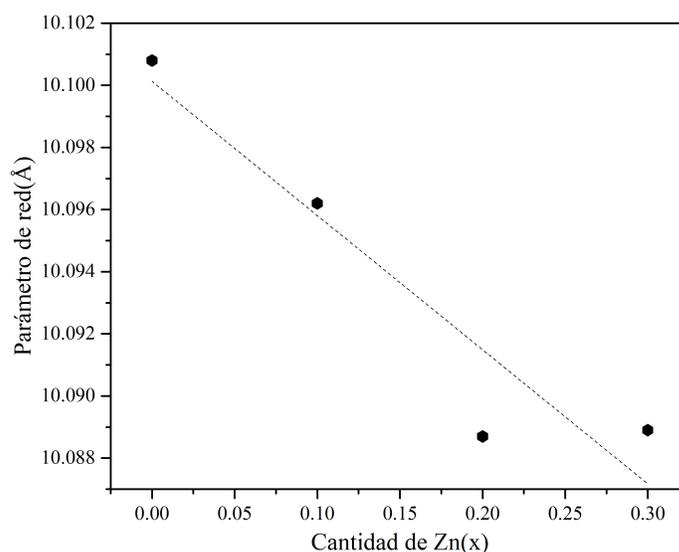


Figura 5.2: Parámetro de red como función de la cantidad de Zn.

Si bien este comportamiento lineal es aceptable para $x = 0.0, 0.1$ y 0.2 , es apreciable que la tendencia cambia para $x = 0.3$, pues en dicho caso, el valor del parámetro de red es esencialmente el mismo que para el caso $x = 0.2$, esto se puede explicar si se considera que el límite de solubilidad ha sido alcanzado, lo que significa que el pirocloro ya no puede admitir más Zn en su estructura.

Las distancias y ángulos de enlace también fueron calculados para analizar el efecto de la presencia de Zn en la estructura. El Ti^{4+} forma octaedros con los 6 oxígenos que lo rodean, al ver la variación de la distancia de enlace promedio $\text{Y} - \text{O}_{\text{avg}}$ se sigue que la distancia de enlace entre el Ti y cada uno de los oxígenos circundantes permanece constante a 1.952 \AA dentro de las incertidumbres consideradas, en consecuencia, el volumen de los poliedros formados por TiO_6 también permanece constante de acuerdo a lo establecido en la tabla 5.1 para Pol. Vol. V_{Ti} . Por otro lado se tiene que el Y^{3+} tiene una coordinación de 8, lo que significa que forma un anti-prisma cuadrado con los oxígenos a su alrededor, como se observa en la tabla 5.1, la distancia

promedio de enlace $Y - O_{\text{avg}}$ disminuye un 0.33 %, por lo que el volumen del poliedro YO_8 (Pol. Vol. V_Y) también disminuye, y la razón V_Y/V_{Ti} también disminuye, estos resultados han sido observados en otros pirocloros[59].

Respecto a los ángulos de enlace, de acuerdo con la tabla 5.1 se observa que los ángulos $Ti - O(1) - Ti$ disminuyen un 0.41 % conforme incrementa la cantidad de Zn, los ángulos $O(1) - Y - O(1)$ permanecen constantes, mientras que los ángulos $O(1) - Ti - O(1)$ y $Y - O(1) - Y$ incrementan un 0.37 % y 0.36 % respectivamente conforme la concentración de Zn también lo hace. Como se ha visto en los pirocloros $RE_2Ir_2O_7$, donde $RE = Y, Eu$ y Pr , los ángulos $Ir - O(1) - Ir$ juegan un papel relevante en la conductividad del material[59].

5.2. Mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos

X

Después de obtener algunas propiedades estructurales de los materiales mediante la técnica de difracción de rayos X como su parámetro de red y las distancias y ángulos de enlace, se efectuaron mediciones de XPS a las 4 muestras elaboradas. Para ello se utilizó un espectrometro de rayos X cuya fuente de radiación fue $Al-K\alpha$ que posee una energía en su máximo de 1486.7 eV. En la figura 5.3 se observan los espectros obtenidos para los cuatro casos.

Lo primero que se puede observar en la figura 5.3 son las etiquetas que tienen los picos de los espectros, las cuales corresponden con los diferentes orbitales atómicos de los elementos presentes en las muestras, además, se indican los picos Auger generados para el oxígeno y el titanio. Como se explicó previamente, los electrones Auger son generados por una segunda emisión de electrones debido a la pérdida de un electrón en alguna capa interna del átomo, la energía cinética de estos electrones no depende de la radiación utilizada.

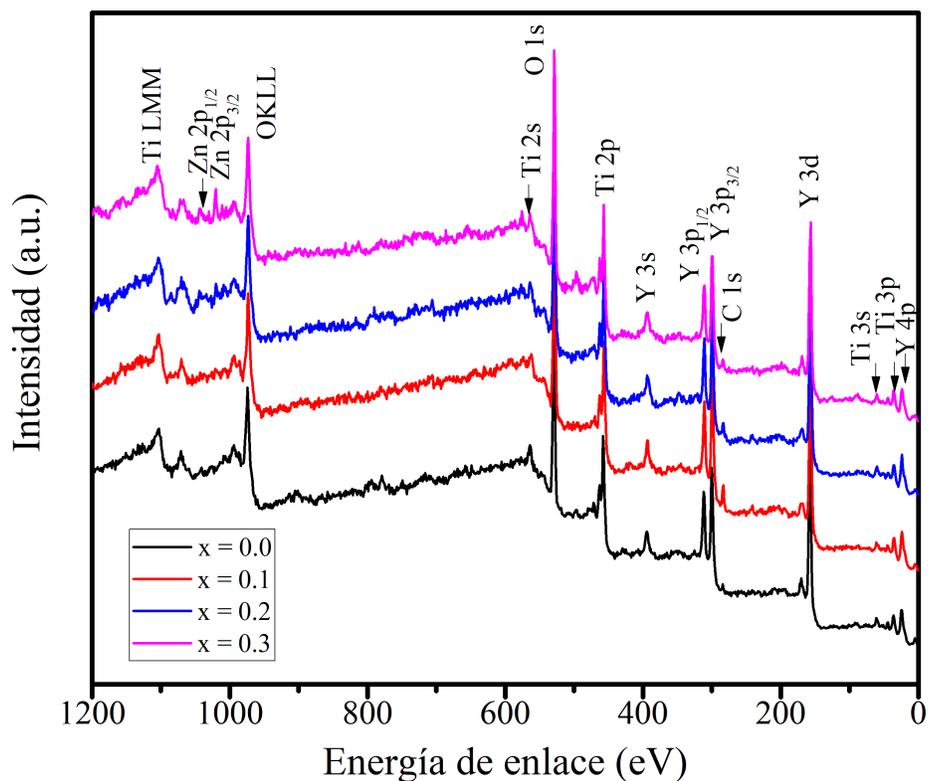


Figura 5.3: Espectro XPS de los compuestos $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 .

Son de particular interés 4 picos correspondientes a los orbitales Y 3d, Ti 2p, Zn 2p y O 1s pues los primeros tres presentan un desdoblamiento en la energía. En la figura 5.4 se observa la deconvolución de Y 3d, Ti 2p y O 1s, donde se desglosan las deconvoluciones de cada uno de ellos.

Para el orbital Y 3d se observa la presencia de dos picos, resultado de un desdoblamiento de energía debido al acoplamiento spin-orbita, lo que produce los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, según la

tabla 5.2, el primer pico se encuentra localizado a 156.7 eV, mientras que el segundo se encuentra a 158.7 eV, por lo que la diferencia de energía entre ambos picos es de 2.0 eV. El valor de la energía para $3d_{5/2}$ es consistente con lo reportado para el compuesto Y_2O_3 en la base de datos XPS NIST [60]: Y $3d_{5/2}$: 156.4–157.0 eV, promedio 156.7 eV. Lo anterior indica que el itrio trabaja con una valencia de +3, de acuerdo con la figura 5.4, no se observa un corrimiento de los picos debido a la presencia Zn.

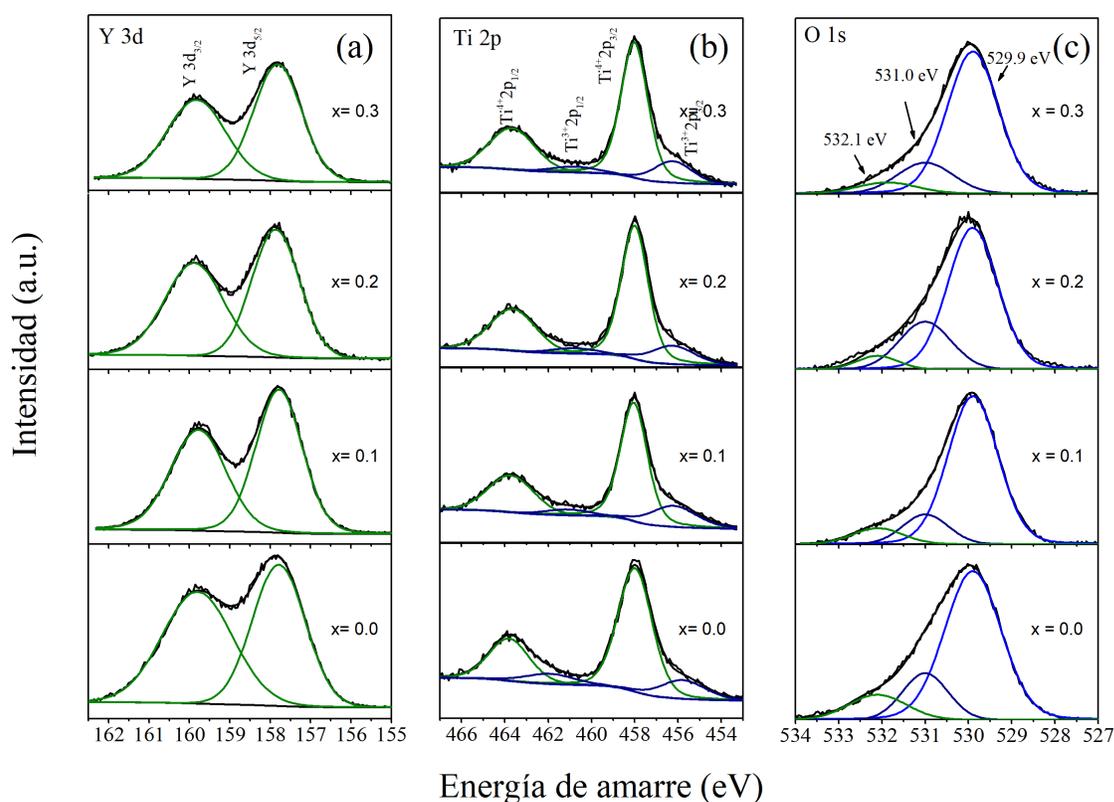


Figura 5.4: Deconvolución del espectro XPS para (a) Y 3d, (b) Ti 2p y (c) O 1s como función del contenido de Zn.

En el orbital Ti 2p se observa nuevamente un desdoblamiento por acoplamiento spin-orbita, la deconvolución muestra en este caso 4 contribuciones, 2 asociadas al orbital $2p_{3/2}$ y 2 al orbital $2p_{1/2}$, dichos picos indican dos estados químicos diferentes, por un lado, las componentes con

energías de enlace de 458.0 eV y 463.8 eV , (ver figura 5.4 (b)) respectivamente corresponden con una ión de Ti tetravalente [61], mientras que los picos con energías ubicadas en 456.2 eV y 462.0 eV están relacionadas con el ión Ti^{+3} [62][63]. La presencia de Ti^{+3} se puede explicar al considerar que el tratamiento térmico y el bombardeo iónico inducen defectos intrínsecos en la red tales como defectos puntuales con corrimientos en el orbital Ti 2p hacia menores energías y del orbital O 1s a mayores energías como se observa en el TiO_2 [64]. Al igual que en Y 3d, no se observa un corrimiento de los picos debido a la presencia de Zn.

El pico correspondiente a O 1s es descompuesto en 3 contribuciones, la primera a 529.9 eV, la segunda a 531.0 eV y la última a 532.1 eV. La contribución a 529.9 eV está relacionada con el oxígeno ligado a la red cristalina, la contribución a 531.0 eV está asociada con regiones deficientes de oxígeno, mostrando la existencia de vacancias [64][65]. Por último, el pico a 532.1 eV está asociado con defectos producidos en la superficie de la muestra[66].

Tabla 5.2: Valores de la energía de amarre y área relativa de los orbitales Y 3d, Ti 2p, O 1s y Zn 2p para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$.

Orbital	Des.	BE (eV)	Área relativa (%)			
			$x = 0.0$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$
Y 3d	$3d_{5/2}$	156.7	50.8	54.9	56.0	54.7
	$3d_{3/2}$	158.7	49.2	45.1	44.0	45.3
Ti^{+4} 2p	$2p_{3/2}$	458.0	68.4	66.5	66.4	65.1
	$2p_{1/2}$	463.8	25.1	26.5	27.3	26.6
Ti^{+3} 2p	$2p_{3/2}$	456.2	4.2	4.2	3.3	5.4
	$2p_{1/2}$	462.0	2.3	2.8	3.0	2.8
O 1s		529.9	60.5	78.6	69.9	74.4
		531.0	33.1	15.4	22.9	19.2
		532.1	6.5	5.9	7.3	6.5
Zn 2p	$2p_{3/2}$	1021.9	0.0	54.8	61.2	69
	$2p_{1/2}$	1044.9	0.0	45.2	38.8	31.0

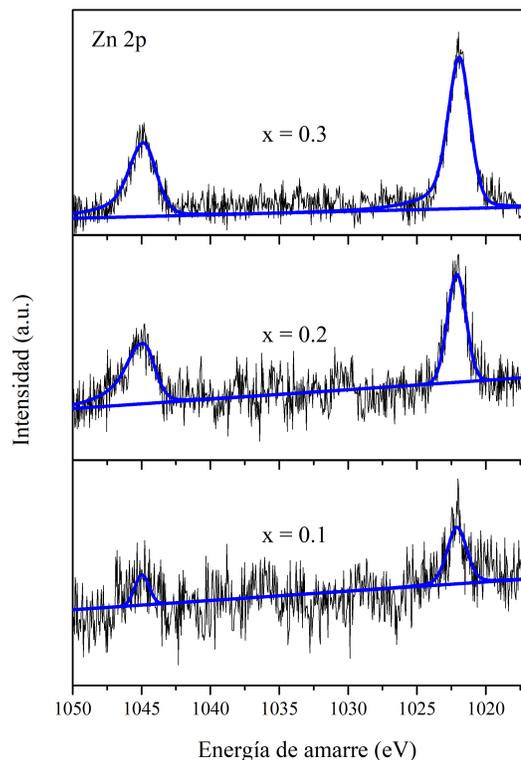


Figura 5.5: Deconvolución del espectro XPS para Zn 2p como función del contenido de Zn.

Por último se encuentra el orbital Zn 2p que se puede observar en la figura 5.5, también presenta un desdoblamiento por acoplamiento spin-órbita, generando los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con energías de enlace de 1021.94 eV y 1044.96 eV respectivamente, la separación de 23.2 eV entre ambos picos es comparable con lo reportado para el ZnO [67], lo que indica una valencia de 2+ para el Zn.

Además, en las medidas realizadas de XPS, se llevó a cabo un barrido de alta resolución en la región de 0 a 30 eV para observar la banda de valencia de los compuestos, en la figura 5.6 se puede apreciar dichas bandas para los casos $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 del sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$. En dicha gráfica se aprecia que a 0 eV el número de cuentas incrementa conforme la cantidad

de Zn también lo hace. Esto implica que la banda de valencia tiende a incrementar el número de estados conforme aumenta la concentración de Zinc. Esto surge que hay un aumento de los portadores de carga en la banda de valencia.

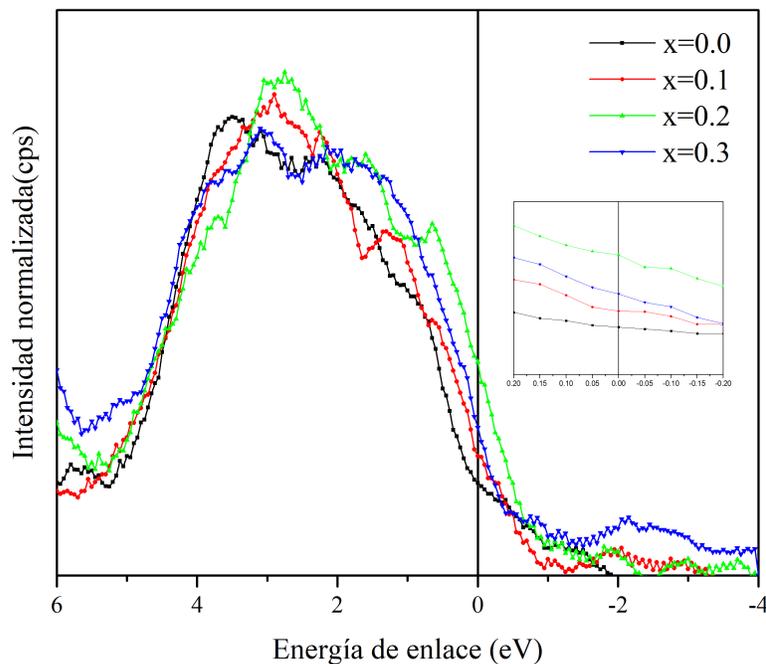


Figura 5.6: Bandas de valencia para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 .

Sin embargo también se observa que el caso $x = 0.3$ rompe la tendencia de este comportamiento, de manera similar a como lo hacía en la figura 5.2 con el parámetro de red, la razón de dicha anomalía se puede explicar de la misma forma, es decir, con el límite de solubilidad, debido a que la estructura ya no admite más Zn, sus propiedades dejan de variar con la misma intensidad.

Capítulo 6

Resumen de resultados y conclusiones

6.1. Resumen de resultados

En este trabajo de investigación se abordó el estudio del efecto de las sustituciones de Y por Zn sobre las propiedades estructurales y electrónicas del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$.

Los compuestos $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 fueron sintetizados por el método de sales fundidas, utilizando como agentes precursores óxido de titanio (TiO_2), óxido de itrio (Y_2O_3) y óxido de zinc (ZnO), así como las sales NaCl y KCl.

Estudios de difracción de rayos X muestran:

- a) La fase cristalina corresponde a $Y_2Ti_2O_7$ sin trazas de impurezas.
- b) El parámetro de red del compuesto a $x = 0.0$ es de 10.1008 \AA , consistente con lo reportado para dicho pirocloro.
- c) Se observa una disminución del parámetro de red debido a la sustitución de los sitios de Y^{3+} por Zn^{2+} , este decrecimiento se debe a que el radio iónico del Zn^{2+} es menor al de Y^{3+} , dicho comportamiento es lineal hasta $x = 0.2$.

- d) Para $x = 0.3$ se tiene que el parámetro de red deja de disminuir, lo que indica que el límite de solubilidad ha sido alcanzado y el Zn no puede integrarse más a la estructura.
- e) Las distancias de enlace promedio Ti – O se mantienen constantes respecto a la proporción de Zn, por otro lado, las distancias promedio de Y – O disminuyen un 0.33 % debido al aumento de la presencia de Zn en el material.
- f) Los ángulos de enlace Ti – O(1) – Ti y O(1) – Y – O(1) disminuyen conforme la concentración de Zn aumenta, a su vez, los ángulos O(1) – Ti – O(1) y Y – O(1) – Y aumentan con la cantidad de Zn, estas variaciones pueden ser importantes para la conductividad del compuesto como se ha observado en otros pirocloros [68].

Estudios de espectroscopía de fotoelectrones con rayos X muestran:

- i) Los orbitales Y 3d, Ti 2p y Zn 2p presentan un desdoblamiento de energías debido a un efecto de acoplamiento spin-órbita.
- ii) En el caso del orbital Y 3d se observa el desdoblamiento $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, los cuales son localizados en 156.7 eV y 158.7 eV respectivamente, el valor de la energía para $3d_{5/2}$ sugiere que el itrio trabaja con una valencia de +3.
- iii) Para el orbital Ti 2p, la deconvolución muestra 4 contribuciones, 2 de $2p_{3/2}$ y 2 de $2p_{1/2}$, esto implica dos estados químicos distintos, es decir, el Ti presenta valencias de +4 y +3, ésta última asociada con que el tratamiento térmico y el bombardeo iónico inducen defectos puntuales.
- iv) El orbital O 1s puede ser deconvolucionado por tres contribuciones, el primero (529.9 eV) asociado con el oxígeno enlazado a la red cristalina, el segundo (531.0 eV) está relacionado con las vacancias de oxígeno y el tercero (532.1 eV) es producto de los defectos producidos en la superficie de las muestras.

- v Por último, para el orbital Zn 2p se observa una diferencia de energía entre los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de 23.2 eV, lo que concuerda con lo reportado para el ZnO y mostrando una valencia de +2.
- vi Las medidas de alta resolución en el rango de energías 30 eV - 0 eV muestran las bandas de valencia para las cuatro concentraciones de Zn estudiadas. Se observa un incremento en la banda de valencia a 0 eV, lo que sugiere un aumento de los portadores de carga debido a la sustitución de una valencia de Y^{3+} por Zn^{2+} .

6.2. Conclusiones

Se logró determinar que la sustitución en los sitios trivalentes de itrio del pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ por átomos de zinc divalentes produce cambios en la estructura de este material al disminuir el parámetro de red por la diferencia de radios iónicos entre ambas especies atómicas.

También se observó un incremento de estados en la banda de valencia que sugieren un aumento de los portadores de carga de este pirocloro, además de incrementar las vacancias de oxígeno, mejorando la conductividad iónica.

Los estudios realizados sobre este sistema proporcionaron información relevante sobre sus propiedades estructurales y electrónicas, sin embargo, es importante realizar más estudios para determinar con mayor precisión el cambio en la conductividad del material. Medidas de la resistencia eléctrica del compuesto con respecto a la temperatura revelarían con más detalle el comportamiento de la conductividad del compuesto como función de la cantidad de Zn así como su brecha de energía.

Apéndice A

Cálculo de masas para el sistema



La ecuación 4.1 también es válida para comprobar la conservación de la masa en la reacción, entonces de dicha expresión se tiene que:

$$\left(1 - \frac{x}{2}\right) m_{Y_2O_3} + 2m_{TiO_2} + xm_{ZnO} + m_{NaCl} + m_{KCl} = m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7} + m_{NaCl} + m_{KCl} \quad (A.1)$$

Se pueden identificar 2 partes en la ecuación, por un lado se tiene a todas las masas que dependen de Y, Ti, O y Zn y por otro las que dependen de Na, K y Cl, entonces se puede dividir la ecuación en dos:

$$\left(1 - \frac{x}{2}\right) m_{Y_2O_3} + 2m_{TiO_2} + xm_{ZnO} = m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7} \quad (A.2)$$

$$m_{NaCl} + m_{KCl} = m_{NaCl} + m_{KCl} \quad (A.3)$$

Normalizando ambas ecuaciones se tiene que:

$$\left(1 - \frac{x}{2}\right) \frac{m_{Y_2O_3}}{m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} + 2 \frac{m_{TiO_2}}{m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} + x \frac{m_{ZnO}}{m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} = 1 \quad (A.4)$$

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{KCl}}} = 1 \quad (\text{A.5})$$

Esta ecuación proporciona la cantidad de masa necesaria para que se satisfaga la igualdad, en particular será válida para los pesos moleculares de cada compuesto en la reacción, para ello se utilizará las masas atómicas de cada elemento en la reacción, considerese entonces que dichas masas son [69]:

$$M_{\text{O}} = 15.999u$$

$$M_{\text{Na}} = 22.990u$$

$$M_{\text{Cl}} = 35.450u$$

$$M_{\text{K}} = 39.098u$$

$$M_{\text{Ti}} = 47.867u$$

$$M_{\text{Zn}} = 65.380u$$

$$M_{\text{Y}} = 88.906u$$

Entonces para las moléculas es:

$$M_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 2M_{\text{Y}} + 3M_{\text{O}} = 225.809u \quad (\text{A.6})$$

$$M_{\text{TiO}_2} = M_{\text{Ti}} + 2M_{\text{O}} = 79.865u \quad (\text{A.7})$$

$$M_{\text{ZnO}} = M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}} = 81.379u \quad (\text{A.8})$$

$$M_{\text{NaCl}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}} = 58.440u \quad (\text{A.9})$$

$$M_{\text{KCl}} = M_{\text{K}} + M_{\text{Cl}} = 74.548u \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} M_{\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_7} &= (2-x)M_{\text{Y}} + xM_{\text{Zn}} + 2M_{\text{Ti}} + 7M_{\text{O}} = (2-x)M_{\text{Y}} + xM_{\text{Zn}} + 207.727u = \\ &= 385.539u + x(M_{\text{Zn}} - M_{\text{Y}}) = 385.539u - 23.526x \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Donde la última ecuación depende x , entonces de A.4 y A.5 se puede concluir que:

$$p_{Y_2O_3} = \left(1 - \frac{x}{2}\right) \frac{M_{Y_2O_3}}{M_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} = \frac{225.809u - 112.9045x}{385.539u - 23.526x} \quad (\text{A.12})$$

$$p_{TiO_2} = 2 \frac{m_{TiO_2}}{m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} = \frac{159.73u}{385.539u - 23.526x} \quad (\text{A.13})$$

$$p_{ZnO} = x \frac{m_{ZnO}}{m_{Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7}} = \frac{81.379x}{385.539u - 23.526x} \quad (\text{A.14})$$

$$p_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{KCl}} = \frac{58.440u}{132.988u} = 0.43943 \quad (\text{A.15})$$

$$p_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{m_{NaCl} + m_{KCl}} = \frac{74.548u}{132.988u} = 0.56056 \quad (\text{A.16})$$

Las ecuaciones A.12, A.13, A.14, A.15 y A.16 son las proporciones de compuesto necesarias para hacer una unidad de muestra, en la siguiente tabla se obtienen los valores para $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 .

Tabla A.1: Porcentaje de compuesto obtenido para cada sustancia.

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3
$p_{Y_2O_3}$ (g)	0.58569	0.55982	0.53363	0.50712
p_{TiO_2} (g)	0.41430	0.41684	0.41942	0.42202
p_{ZnO} (g)	0.0000	0.02123	0.04273	0.06450
p_{NaCl} (g)	0.43943	0.43943	0.43943	0.43943
p_{KCl} (g)	0.56056	0.56056	0.56056	0.56056

Los porcentajes en dicha tabla indican las proporciones de sustancia para generar una unidad de algo, en particular de 1 gramo de compuesto y 1 gramo de sales, por medio de una regla de 3 se pueden ajustar las cantidades para obtener la cantidad de masa para obtener 1.5 gramos de muestra por cada 1.5 gramos de sales, al multiplicar por 1.5 toda la tabla se obtiene:

Tabla A.2: Cantidad de sustancia para obtener 1.5 g de muestra.

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3
$p_{Y_2O_3}$ (g)	0.87853	0.83973	0.80044	0.76068
p_{TiO_2} (g)	0.62145	0.62526	0.62913	0.63303
p_{ZnO} (g)	0.0000	0.031845	0.06409	0.09675
p_{NaCl} (g)	0.65914	0.65914	0.65914	0.65914
p_{KCl} (g)	0.84084	0.84084	0.84084	0.84084

Que son las medidas que se deben utilizar de cada compuesto para obtener 1.5 gramos del sistema tipo pirocloro $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 y 1.5 gramos de sales entre el NaCl y el KCl.

Apéndice B

Patrones de difracción ajustados.

Por medio del método de Rietveld se ajustaron los patrones de difracción para el sistema $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 , en las siguientes figuras se muestra el patrón experimental en rojo, el ajuste en negro y la diferencia entre el patrón experimental y el calculado en azul.

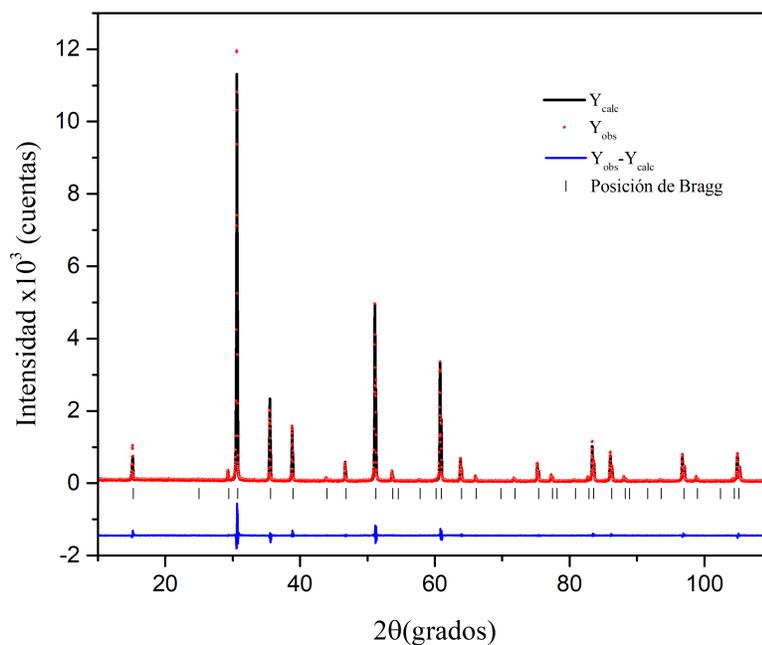


Figura B.1: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.0$.

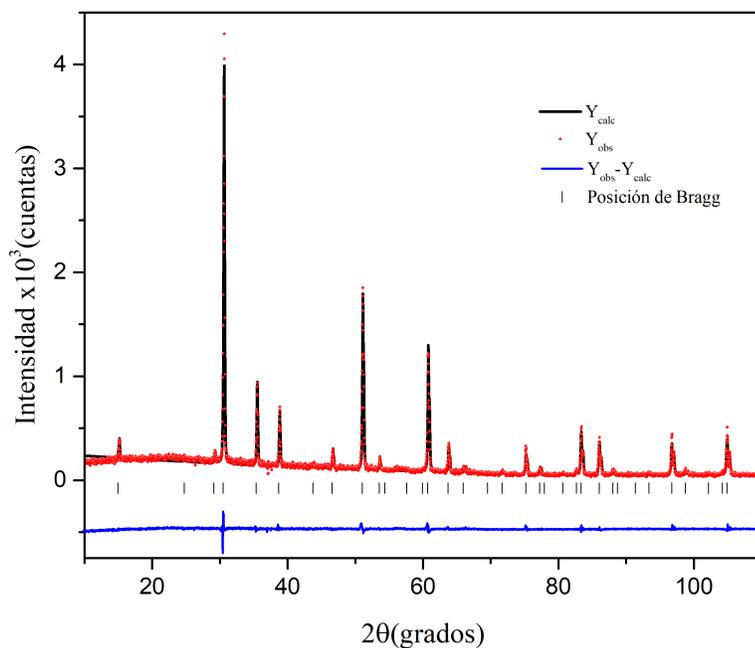


Figura B.2: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.1$.

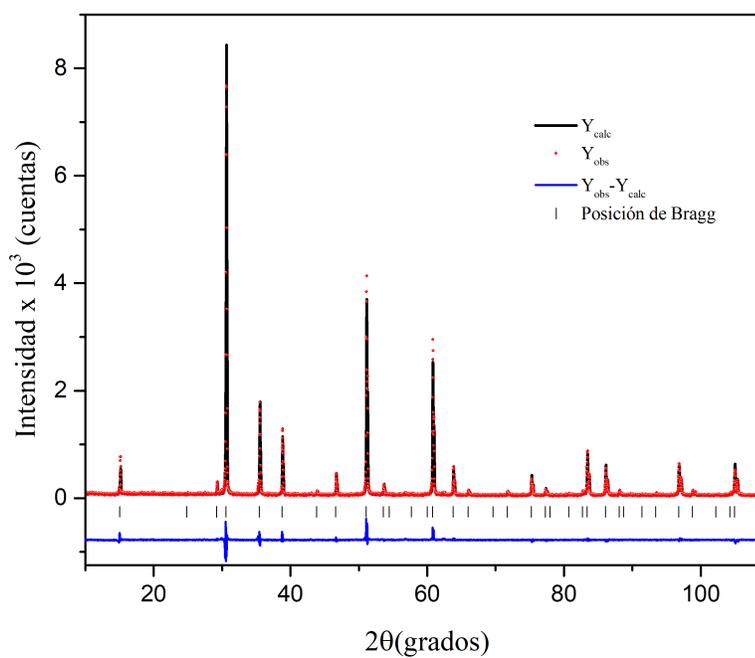


Figura B.3: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.2$.

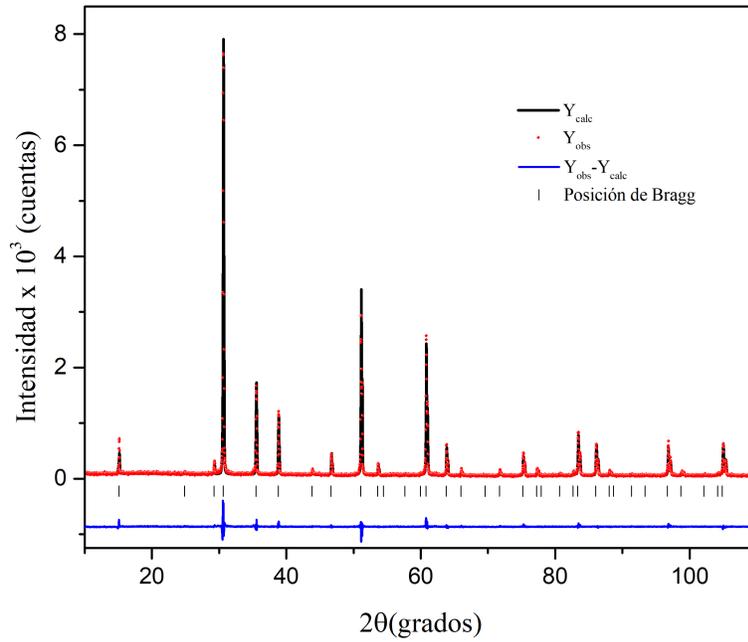


Figura B.4: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de $Y_{2-x}Zn_xTi_2O_7$ para $x = 0.3$.

Bibliografía

- [1] J. K. Gill, O.P. Pandey, K. Singh. Ionic conductivity, structural and thermal properties of pure and Sr^{2+} doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlores for SOFC, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 1960-1966.
- [2] S. Ishida, F. Ren, N. Takeuchi. New yellow ceramic pigment based on codoping pyrochlore-type $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with V^{5+} and Ca^{2+} . *J. Am. Ceram. Soc.* 76(10) (1993) 2644–2648.
- [3] Ewing, R. C., Weber, W. J., & Lian, J. (2004). Nuclear waste disposal—Pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 5949-5971.
- [4] Aguilar, T., Navas, J., De los Santos, D. M., Sánchez-Coronilla, A., Fernández-Lorenzo, C., Alcántara, R., ... & Martín-Calleja, J. (2015). TiO_2 and pyrochlore $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ based semiconductor as a photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(14), 145102.
- [5] Sakai, H., Yoshimura, K., Ohno, H., Kato, H., Kambe, S., Walstedt, R. E., ... & Onuki, Y. (2001). Superconductivity in a pyrochlore oxide, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(33), L785.
- [6] Berti, G., Sanna, S., Ruiz-Bustos, R., Van Duijn, J., Brambilla, A., Muñoz-Noval, A., ... & Castellano, C. (2015). Evidence of a correlation between magnetic and structural transitions in $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore compounds. *RSC Advances*, 5(122), 100809-100815.
- [7] Von Gaertner, H., Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor. *Neues. Jahrb. Mineral Geol. Palaeontol.*, 61 (1930) 1- 30.
- [8] Cook Jr, W. R., & Jaffe, H. (1953). Ferroelectricity in oxides of face-centered cubic structure. *Physical Review*, 89(6), 1297.
- [9] Sleight, A. W. (1968). New ternary oxides of mercury with the pyrochlore structure. *Inorganic Chemistry*, 7(9), 1704-1708.
- [10] A. Bystrom. *Ark. Kemi Mineral. Geol.* 18A. 1(1945).

- [11] Carbonio, R. E., Alonso, J. A., & Martinez, J. L. (1999). Oxygen vacancy control in the defect pyrochlore: a way to tune the electronic bandwidth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(2), 361.
- [12] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, Oxide pyrochlores — A review, *Progress in Solid State Chemistry*, Volume 15, Issue 2, 1983, 55-143.
- [13] Matsuhira K., Wakeshima M., Hinatsu Y., Takagi "Metal-Insulator Transitions in Pyrochlore Oxides $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ "S., *Journal of the Physical Society of Japan*, vol 80, n. 9 (2011)
- [14] Moon, P. K., & Tuller, H. L. (1990). Evaluation of the $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ pyrochlore system as an oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1(1-6), 199-202.
- [15] Ali, N., Hill, M. P., Labroo, S., & Greedan, J. E. (1989). Magnetic and electrical properties of $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ pyrochlore compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 83(1), 178-187.
- [16] Petrenko, O. A., Lees, M. R., Balakrishnan, G., & Paul, D. M. (2004). Magnetic phase diagram of the antiferromagnetic pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 70(1), 012402.
- [17] de Réotier, P. D., Yaouanc, A., Maisuradze, A., Bertin, A., Baker, P. J., Hillier, A. D., & Forget, A. (2017). Slow spin tunneling in the paramagnetic phase of the pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 95(13), 134420.
- [18] G. Toulouse, J. Vannimenus, J.M. Maillard. Spin glasses and roughening transition. *Journal de Physique Lettres*, 1977, 38 (22), pp.459-461.
- [19] Onsager, L. (1944). Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Physical Review*, 65(3-4), 117.
- [20] Greedan, J. E. (2006). Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 408, 444-455.
- [21] Mirebeau, I., Goncharenko, I. N., Cadavez-Peres, P., Bramwell, S. T., Gingras, M. J. P., & Gardner, J. S. (2002). Pressure-induced crystallization of a spin liquid. *Nature*, 420(6911), 54-57.
- [22] Kao, Y. J., Enjalran, M., Del Maestro, A., Molavian, H. R., & Gingras, M. J. (2003). Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 68(17), 172407.
- [23] Harris, M. J., Bramwell, S. T., McMorrow, D. F., Zeiske, T. H., & Godfrey, K. W. (1997). Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 79(13), 2554.
- [24] Sakakibara, T., Tayama, T., Hiroi, Z., Matsuhira, K., & Takagi, S. (2003). Observation of a Liquid-Gas-Type Transition in the Pyrochlore Spin Ice Compound $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in a Magnetic Field. *Physical review letters*, 90(20), 207205.

- [25] Jitta, R. R., Gundeboina, R., Veldurthi, N. K., Guje, R., & Muga, V. (2015). Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications-a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(11), 1937-1948.
- [26] Mori, A., Kawamura, M., Takase, S., & Shimizu, Y. (2018). Pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ oxide as an electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 126(10), 843-846.
- [27] Takamura, H., & Tuller, H. L. (2000). Ionic conductivity of $\text{Gd}_2\text{GaSbO}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid solutions with structural disorder. *Solid State Ionics*, 134(1-2), 67-73.
- [28] Porat, O., Heremans, C., & Tuller, H. L. (1997). Stability and mixed ionic electronic conduction in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_7$ under anodic conditions. *Solid State Ionics*, 94(1-4), 75-83.
- [29] Porat, O., Heremans, C., & Tuller, H. L. (1997). Phase Stability and Electrical Conductivity in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(9), 2278-2284.
- [30] Takeda, T., Kanno, R., Tsubosaka, K., & Takeda, Y. (2002). Low temperature SOFCs with the ruthenium pyrochlore cathode. *Electrochemistry*, 70(12), 969-971.
- [31] Zen, J. M., Kumar, A. S., & Chen, H. P. (2003). Lead ruthenate pyrochlore formed in clay for sensitive determination of dopamine. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 15(20), 1584-1588.
- [32] Sohn, J. M., Kim, M. R., & Woo, S. I. (2003). The catalytic activity and surface characterization of $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb ; $\text{B} = \text{Ti}$ or Zr) with pyrochlore structure as novel CH_4 combustion catalyst. *Catalysis Today*, 83(1-4), 289-297.
- [33] Du, H., Wang, H., & Yao, X. (2004). Observations on structural evolution and dielectric properties of oxygen-deficient pyrochlores. *Ceramics international*, 30(7), 1383-1387.
- [34] Xiao, H. Y. (2013). Electronic Structure Calculations of $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Dy}, \text{Ho},$ and Y). *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013.
- [35] Jiang, Y., Smith, J. R., & Odette, G. R. (2010). Prediction of structural, electronic and elastic properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Y_2TiO_5 . *Acta Materialia*, 58(5), 1536-1543.
- [36] Escamilla, R., Aranda, J. L., Cervantes, J. M., Muñoz, H., León-Flores, J., Antonio, J. E., ... & Romero, M. (2024). Molten salts synthesis and Raman, XPS, and UV-vis spectroscopy study of Zn-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlore. *Ceramics International*.
- [37] Pandit, A. K., Ansari, T. H., Prasad, M., Singh, R. A., & Wanklyn, B. M. (1991). On the electrical conductivity, thermoelectric power and dielectric constant of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystals. *Materials Letters*, 12(1-2), 77-83.
- [38] Terki, R., Bertrand, G., Aourag, H., & Coddet, C. (2007). Ab initio calculations of structural and electronic properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *Physica B: Condensed Matter*, 392(1-2), 341-347.

- [39] Liu, T., Wang, L., Wang, C., Shen, H., & Zhang, H. (2015). Feasibility of using $Y_2Ti_2O_7$ nanoparticles to fabricate high strength oxide dispersion strengthened Fe–Cr–Al steels. *Materials & Design*, 88, 862-870.
- [40] Munawar, K., Mansoor, M. A., Olmstead, M. M., Yusof, F. B., Misran, M. B., Basirun, W. J., & Mazhar, M. (2019). Pyrochlore-structured $Y_2Ti_2O_7-2TiO_2$ composite thin films for photovoltaic applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55, 921-932.
- [41] Chen, Z., Wang, M., Wang, H., Le, Z., Huang, G., Zou, L., ... & Gong, W. (2014). Fabrication of $Y_2Ti_2O_7: Yb^{3+}, Ho^{3+}$ nanoparticles by a gel-combustion approach and upconverting luminescent properties. *Journal of alloys and compounds*, 608, 165-169.
- [42] Zhang, K., Wen, G., Zhang, H., & Teng, Y. (2015). Self-propagating high-temperature synthesis of $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore and its aqueous durability. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 1-5.
- [43] Hofmann, P. (2022). *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [44] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- [45] Sands, D. E. (1971). *Introducción a la cristalografía*. Reverte.
- [46] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Holt-Saunders.
- [47] Yépez. E., *Mécanica analítica*. (2007). Unam.
- [48] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- [49] Young, R. A. (1993). The rietveld method (Vol. 5, pp. 1-38). International union of crystallography.
- [50] Hertz, H., "Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung", *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, 1887.
- [51] Einstein, A., "Über einem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt", *Annalen der Physik*, vol. 4, n. 17, pp. 132-148, 1905.
- [52] Moulder. J. F., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin-Elmer Corporation, 1992, pp. 44.
- [53] Kimura, Toshio. Molten salt synthesis of ceramic powders. *Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications*, 2011, p. 75-100.
- [54] Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1998, 1-1951.
- [55] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.

- [56] Antonio F. Fuentes, Khalid Boulahya, Mirosław Maczka, Jerzy Hanuza, Ulises Amador, Synthesis of disordered pyrochlores, $A_2Ti_2O_7$ ($A=Y, Gd$ and Dy), by mechanical milling of constituent oxides, *Solid State Sciences*, Volume 7, Issue 4, 2005, Pages 343-353.
- [57] Neutron Rietveld analysis of anion and cation disorder in the fast-ion conducting pyrochlore system $Y_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$. Haile, S.M.; Wuensch, B.J.; Prince, E. *Materials Research Society Symposia Proceedings* (1990), 166, 81-86.
- [58] X-rays and neutrons rietveld analysis of the solid solutions $(1-x)A_2Ti_2O_7-x(MgTiO_3)$ ($A = Y$ or Eu), Chtoun, E.; Hanebali, L.; Garnier, P.; Kiat, J.M. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* (1997), 34, 553-561.
- [59] Nenoff, T. M., Rademacher, D. X., Rodriguez, M. A., Garino, T. J., Subramani, T., Navrotsky, A. (2021). Structure-property and thermodynamic relationships in rare earth (Y, Eu, Pr) iridate pyrochlores. *Journal of Solid-State Chemistry*, 299, 122163.
- [60] NIST X-ray, Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 C. D, 2012. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble.
- [61] T. Liu, L. Wang, C. Wang, H. Shen, H. Zhang, Feasibility of using $Y_2Ti_2O_7$ nanoparticles to fabricate high strength oxide dispersion strengthened Fe–Cr–Al steels, *Mater. Des.* 88 (2015) 862–870.
- [62]] A.N. Shultz, W. Jang, W.M. Hetherington, D.R. Baer, L.Q. Wang, M.H. Engelhard, Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O_2 healing of Ti^{3+} defects on (110) rutile TiO_2 surfaces, *Surf. Sci.* 339 (1995) 114–124.
- [63] W. Gopel, " J. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. Schafer, " G. Rocker, Surface defects of $TiO_2(110)$: a combined XPS, XAES, AND ELS study, *Surf. Sci.* 139 (2–3) (1984) 333–346.
- [64] M.J. Jackman, A.G. Thomas, C. Muryn, Photoelectron spectroscopy study of stoichiometric and reduced anatase TiO_2 (101) surfaces: the effect of subsurface defects on water adsorption at near-ambient pressures, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13682–13690.
- [65] C. Yang, M.-Y. Tse, X. Wei, J. Hao, Colossal permittivity of (Mg + Nb) co-doped TiO_2 ceramics with low dielectric loss, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 5170–5175.
- [66] R.L. Kurtz, R.S. Bauer, T.E. Msdey, E. Roman, ' J.L. De Segovia, Synchrotron radiation studies of H_2O adsorption on $TiO_2(110)$, *Surf. Sci.* 218 (1989) 178–200.
- [67] Hosseini, Z. S., Mortezaali, A., & Fardindoost, S. (2015). Sensitive and selective room temperature H_2S gas sensor based on Au sensitized vertical ZnO nanorods with flower-like structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 222-229.
- [68] Fourquet, J. L., Duroy, H., & Lacorre, P. (1995). $Tl_2Nb_2O_{6+x}$ ($0 \leq x \leq 1$): a continuous cubic pyrochlore type solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 114(2), 575-584.

- [69] Prohaska, T., Irrgeher, J., Benefield, J., Böhlke, J., Chesson, L., Coplen, T., Ding, T., Dunn, P., Gröning, M., Holden, N., Meijer, H., Moossen, H., Possolo, A., Takahashi, Y., Vogl, J., Walczyk, T., Wang, J., Wieser, M., Yoneda, S., Zhu, X. & Meija, J. (2022). Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 94(5), 573-600.