

00521
14



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION ATOMISTICA DE LAINO₃

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
ALEJANDRO ROMAN/ARROYO LANDEROS



MEXICO D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

A 2003.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente Prof. **FERNANDO COLMENARES LANDÍN**
Vocal Prof. **GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO**
Secretario Prof. **DAVID ENRIQUE RUIZ TREJO**
1er. Suplente Prof. **JUAN LUIS MARTÍNEZ LEDESMA**
2do. Suplente Prof. **ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ**

SITIO: Laboratorio B103, Química Física de Sólidos, Depto. de Química Física Teórica. Facultad de Química, U.N.A.M.

R. C. R. T. J.

ASESOR: Dr. David Enrique Ruiz Trejo

A. Román Arroyo Landeros

SUSTENTANTE: Alejandro Román Arroyo Landeros

B

*A mi padre Ramoncillo, donde quiera que estés
A mi madre Adelita, ejemplo de lucha y dedicación*

*A mi hermano Ramón, porque su enseñanza y
sabiduría no tienen precio
A mi hermano Rodrigo, por demostrarme que todo
se logra aunque todo esté en contra*

*A la princesa caramelo, Yebel la mujer que me ha
podido soportar (paroxismo de la vida)*

Agradecimientos

A David, por su paciencia y tranquilidad para concluir una etapa más de mi vida

A la Latita, por recorrer el camino juntos

A los seis que lo dudaban, Christian, Michel, Raúl, Santiago, Eduardo y Rodrigo

Por supuesto, a la BARda, los mejores en su categoría

A los superconductores, Chino y Alfredo.

A Gustavo, que sacó a flote este proyecto

A Miguel Camps, por su infinidad de consejos

A la Universidad, cuna de la enseñanza

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

2. ANTECEDENTES

2.1 Historia

2.2 Crecimiento económico

2.3 Impacto ambiental

2.4 Celdas combustibles

2.4.1 Cómo funciona una celda combustible

2.5 Introducción al estado sólido

2.5.1 Celdas unitarias y redes cristalinas

2.5.2 Qué mantiene unido a un sólido iónico

2.5.3 Ciclo de Born-Haber

2.5.4 Defectos

2.5.5 Electrólitos sólidos

2.6 Simulación atomística

2.6.1 Propiedades estructurales

2.6.2 Propiedades físicas

2.6.3 Propiedades de los defectos

2.6.4 Técnicas de simulación

2.6.5 Simulación de defectos

2.6.6 Potenciales interatómicos

2.7 Gulp

2.8 Perovskitas

3. METODOLOGÍA

3.1 Potenciales interatómicos

3.2 Procedimiento de Gulp

3.3 Energía de la red de un cristal perfecto

3.4 Cálculo de defectos

3.4.1 Aproximación de Mott-Littleton

3.4.2 Defectos Schottky

3.4.3 Sustitución de lantano e indio

3.5 Migración de oxígeno

3.6 Defecto protónico

4. RESULTADOS

4.1 Potenciales interatómicos

4.2 Cálculo de la Aproximación de Mott-Littleton

4.3 Cálculo de las energías de los defectos atómicos de LaInO_3

- 4.4 Cálculo del defecto Schottky
- 4.5 Cálculo de dopantes
- 4.6 Migración de oxígeno
- 4.7 Conducción protónica
- 5. RESUMEN
- 6. CONCLUSIONES
- 7. APÉNDICES
 - 7.1 Apéndice I
 - 7.2 Apéndice II
 - 7.3 Apéndice III
 - 7.4 Apéndice IV
 - 7.5 Apéndice V
- 8. BIBLIOGRAFÍA
 - 8.1 Referencias
 - 8.2 Lecturas adicionales

1. INTRODUCCIÓN

El mundo avanza y con él la tecnología y la ciencia. El hombre evoluciona, tiende a ser mejor tanto él como lo que usa (automóviles, computadoras, aviones, alimentos), todo esto para llevar una vida más cómoda. Por ejemplo, para que uno funcione adecuadamente se debe alimentar de una forma balanceada, el no tenerla puede repercutir en nuestra salud y en nuestro desempeño. Esto pasa de igual manera para todo lo que utilizamos, los aparatos eléctricos, los coches e incluso una planta industrial. Si uno no las mantiene éstas van a fallar, si no las utiliza adecuadamente tal vez funcionen pero no rendirán óptimamente.

En el mundo actual, la era de la electrónica, las computadoras, los aviones modernos, así como todos los aparatos eléctricos a los que estamos acostumbrados requieren de energía. Energía proporcionada principalmente por el petróleo, la cual no es la mejor ni la más adecuada, pero sí la mayor explotada. El petróleo es un recurso natural altamente costoso y difícil de regenerarlo, pero hasta estos días el más factible. Pero este recurso tiene un fin, por lo que surge la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía.

Dentro de las fuentes de energía, una de las más importantes es la energía solar por tener un costo de cero. El problema es que todavía no hay tecnología existente para aprovecharla en su totalidad, sí existen fuentes para relojes y calculadoras, aunque para aparatos más grandes o que requieren de mayor energía no las hay. Entre otras fuentes de energía existe la proporcionada por mares, vientos y en lo concerniente a esta tesis, las celdas combustibles.

Las celdas combustibles en su mayor parte utilizan una reacción electroquímica para producir energía eléctrica. Esta tesis trata de encontrar un compuesto capaz de llevar a cabo transporte de iones hidrógeno para hacer funcionar las celdas combustibles. Estas celdas poco exploradas y mucho menos solicitadas debido a los altos costos de manufactura. Aunque el factor costo ahora es el punto por el que se detiene su estudio, el factor ambiente dará pie a ponerlas en práctica y su desarrollo será cada vez más notable. Esto porque el petróleo forma reactivos contaminantes, además de no contar con una eficiencia muy alta.

La ventaja de las celdas combustibles radica en que no contaminan debido a que funcionan a partir de hidrógeno y oxígeno tomados del medio ambiente produciendo agua como producto. Para entender bien el funcionamiento de una celda combustible, en el capítulo 2 se da una explicación de cómo funciona una celda combustible y los diferentes tipos.

La celda combustible necesita de un material capaz de conducir iones hidrógeno para producir energía, característica buscada en nuestro compuesto LaInO_3 . Para decir que el compuesto en estudio es apto para ser utilizado en una celda, éste necesita conducir protones, para ello se realizó el siguiente estudio, apoyado en las bases del estado sólido y en programas de computadora (CARINE y Gulp). Esto se presenta en las secciones 2.5, 2.6 y 2.7.

En el capítulo 3 se muestra la metodología seguida en esta tesis, la cual es de la siguiente forma: 1) La determinación del arreglo cristalino tomado por LaInO_3 (energía de la red de un cristal perfecto), que una vez obtenida sirve para determinar los potenciales interatómicos a utilizar para el resto del trabajo; 2) El cálculo de los defectos en el cristal considerando la "Aproximación de Mott-Littleton" (energía necesaria para producir alguno de estos defectos). Los defectos a calcular son: vacancias de cada uno de los átomos de la celda unitaria, los diferentes defectos Schottky posibles y la sustitución de un ion por uno ajeno; 3) Una vez determinados los defectos, el siguiente paso es el cálculo de la migración de oxígeno, que consiste en determinar la energía necesaria para transportar los iones oxígeno a través del cristal (conducción por migración de oxígeno) y 4) La última parte del estudio es calcular la energía de incorporación del agua a nuestro cristal, ya que si se puede introducir agua a éste la conducción protónica puede llevarse a cabo. Por lo que, si el compuesto es capaz realizar la migración de oxígeno o conducir protónicamente, LaInO_3 puede ser utilizado en una celda combustible.

Los cálculos para determinar las diferentes energías se realizaron con las ecuaciones mostradas a lo largo del capítulo 3 y con ayuda del programa Gulp. CARINE es un de gran apoyo para poder visualizar los cristales.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Historia

Se puede considerar que las raíces de la celda combustible son del siglo XVIII, cuando un abogado educado, que practicaba leyes y estudiaba química, llamado sir William Robert Grove realizó lo que es la electrólisis; usando electricidad, separó el agua en hidrógeno y oxígeno, sugiriendo que lo contrario podría también realizarse. La combinación de hidrógeno y oxígeno con el método correcto, podrían producir electricidad. Para comprobarlo Sir Williams construyó un artefacto en el cual se combinaba hidrógeno y oxígeno para producir electricidad. Inicialmente la llamaron batería, y ahora es lo que nosotros conocemos como celdas combustibles. Su invento tuvo tal éxito que fue de gran ayuda para entender la idea de la conversión de energía. Muy pronto el interés en las celdas disminuyó debido al descubrimiento del petróleo, el cual es más económico para producir energía por combustión directa pero altamente contaminante.¹

En 1960 la Administración Nacional Aeronáutica y del Espacio (EUA) tenía como objetivo conquistar el espacio, por lo que se retomó el estudio de las celdas combustibles. Fue cuando se preguntaron acerca de la energía que se iba a utilizar allá. Una opción fueron las baterías, pero fueron descartadas debido a su tamaño, peso y toxicidad necesarios para suministrar energía por ocho días en el espacio. Otra opción fueron celdas fotovoltaicas que no eran prácticas debido al tamaño y peso de los paneles que se utilizarían. Fue entonces cuando las celdas combustibles llegaron a configurar como la solución a los problemas de suministrar energía por ocho días en el espacio. Dichos problemas de costo y de suministro de combustible que se presentaban al utilizar celdas combustibles llegaron a ser irrelevantes al cargar la nave espacial de hidrógeno y oxígeno líquido. Además, contaban con el beneficio adicional de que los astronautas podrían consumir el agua que era un subproducto de la celda combustible.

Este tipo de energía se empezó a investigar y desarrollar debido a la crisis del petróleo. Sin embargo, el decremento del precio del petróleo y el descubrimiento de nuevas fuentes del oro negro y los productos secundarios que de éste se obtenían, obligaron a disminuir las investigaciones acerca de las celdas combustibles.

2.2 Crecimiento económico

En esta era tecnológica todos dependemos de equipos de alta tecnología, los cuales para su funcionamiento requieren de energía en forma de electricidad. Esto puede ser una fuente de energía pequeña como la de un celular o computadora, o tan grande, como para suministrar una ciudad entera.

Las celdas combustibles como cualquier nuevo producto en el mercado tienen que ser introducidos y, más importante aún, ser aceptadas por la sociedad. Una vez que la sociedad los acepta, se generará la demanda de este nuevo producto, trayendo consigo el desarrollo de nuevos empleos, ya sea para su fabricación, diseño u operación.

Una de las características importantes de las celdas combustibles es que son pequeñas comparadas con los transformadores creados para obtener la energía derivada del petróleo. Además, el diseño y funcionamiento no dependen del tamaño de la celda ni de los requerimientos, lo cual facilita su fabricación. Así pues, las celdas combustibles tienen un futuro en aplicaciones grandes y medianas (por ejemplo: energía de una nave espacial, casa, automóvil, fábrica, etc.). Para cosas pequeñas como calculadoras y relojes, los paneles y las baterías son mejores.

En el mundo hay cerca de 6 mil millones de personas de las cuales una tercera parte no goza de los beneficios de la energía eléctrica. El desarrollo de esta relativamente nueva tecnología se puede reflejar en la economía de un país; creando la energía capaz de utilizar e incluso de exportar, haciendo que la economía de un país no dependa del petróleo, limitando su desarrollo.^{2 y 3}

2.3 Impacto ambiental

El uso de una alternativa diferente al petróleo para obtener energía fue incrementándose en los años 90's. Esto a consecuencia de dos cosas: primero la previsión de que algún día el petróleo no será suficiente; y la segunda, la preocupación por preservar el medio ambiente el cual se ve seriamente afectado por los productos secundarios de la reacción que forma el petróleo al generar la energía (reacción de combustión).⁴

Las celdas combustibles no son la única fuente de energía en estudio, otros tipos de energía se encuentran bajo estudio, como por ejemplo: el viento, la energía solar, la geotérmica, las cuales tienen como característica común que son energías renovables.

Las celdas combustibles generan electricidad con contaminantes virtualmente nulos debido a la combinación de combustibles gaseosos y aire sin flama, mientras que la reacción de combustión genera productos secundarios como el CO₂, CO y óxidos de nitrógeno que son productos difíciles de tratar. Aunque la tecnología mantiene la promesa de mejorar la gasolina minimizando las emisiones contra contaminación en el proceso de la combustión, esto está más lejos que la creación de una celda combustible adecuada a las necesidades requeridas.⁵

2.4 Celdas combustibles

La forma más fácil de entender lo que es una celda combustible es pensando que son muy parecidas a las baterías ordinarias. Ambas producen electricidad a través de reacciones electroquímicas, la diferencia recae en que la celda combustible tiene la habilidad de producir continuamente electricidad, mientras que la batería necesita ser recargada. Esta característica se debe a que la celda combustible no almacena energía, ya que su combustible puede ser suministrado constantemente, convirtiéndolo directamente en electricidad mientras que la batería necesita reemplazar sus componentes o ser recargada.⁶

Una celda combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química en eléctrica utilizando hidrógeno y oxígeno para su funcionamiento. El hidrógeno es el combustible, elemento abundante en la Tierra; y el oxígeno que es el elemento oxidante. La mayoría de los sistemas de las celdas combustibles emplean un componente llamado reformador que extrae el hidrógeno del petróleo crudo. Los productos secundarios de este proceso son dióxido de carbono, menos de la mitad generada por los métodos tradicionales para generar electricidad, y un poco de óxido de nitrógeno. El requerimiento y la necesidad de reformar el hidrógeno puro dependen del tipo de la celda combustible.

Existen diversos tipos de celdas combustibles que se clasifican con base en diferentes criterios: combustible usado, temperatura de operación, tipo de electrolitos, etc. El trabajo de esta tesis consiste en la simulación de un electrolito sólido para una celda combustible, que es una de las características más importantes de este tipo de celdas. En la Tabla 2.1 se muestran los diferentes tipos de celdas, sus reacciones electroquímicas, además de su descripción técnica.

El proceso electroquímico que ocurre en una celda combustible es una reacción química donde se realiza el intercambio de protones dentro de la membrana de la celda combustible. Una vez que el combustible ha sido reformado a hidrógeno éste se combina con oxígeno extraído de la atmósfera para generar electricidad y agua. El hidrógeno es alimentado por el lado del ánodo de la celda donde es ionizado en protones y electrones. El H^+ es transportado a través del electrolito al cátodo y el electrón se transporta al cátodo por otro camino (circuito externo). Una vez en el cátodo los iones hidrógeno, el electrón que viajó a través del circuito externo y la molécula de oxígeno se juntan.

Los productos de la reacción electroquímica en la celda combustible son electricidad, vapor de agua y calor. Teóricamente, el vapor de agua puede ser reciclado para producir más hidrógeno y el calor para calentar agua utilizándolo en los servicios, por ejemplo.

La conversión directa del combustible en electricidad permite que la celda combustible alcance eficiencias substancialmente más altas que en la combustión, la cual es limitada por la Ley de Carnot de la termodinámica. Dependiendo de las condiciones de operación y del aprovechamiento del calor producido las celdas combustibles llegan a alcanzar una eficiencia del 35%, que es de 2 a 3 veces mayor que la obtenida en la reacción de combustión, la cual convierte el petróleo en trabajo, después en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica con una consecuente pérdida de energía (calor).

En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran los diferentes tipos de celda. La celda combustible de nuestro interés es la celda combustible de óxido sólido, donde el $LaInO_3$ se podría usar como electrolito. La característica más importante de este tipo de celda, es su electrolito sólido que a diferencia de los demás tipos

de celdas, es un sistema de dos fases (sólido/gas) eliminando el problema de transporte de masa que en los sistemas de 3 fases (sólido/gas/líquido) se presenta a consecuencia de la fase líquida, además de obtener su combustible (oxígeno e hidrógeno) en forma gaseosa.

Tabla 2.1 Reacciones electroquímicas de los diferentes tipos de celdas.¹

Celda Combustible	Reacción en el Ánodo	Reacción en el Cátodo	Ión Conductor
Alcalina (CCA)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	OH^-
Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	H^+
Metanol Directo (CCMD) ²	$CH_3-OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	H^+
Ácido Fosfórico (CCAF)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	H^+
Carbonato Fundido (CCCF)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	CO_3^{2-}
Óxidos Sólidos (CCOS)	1) $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	O^{2-}
	2) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	H^+

*Nótese que el combustible es CH_3OH y no H_2 .

1) Migración de Oxígeno

2) Conducción Protónica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.2 Características principales de los diferentes tipos de celdas combustibles.¹

Característica	CCMIP	CCMD	CCA	CCAF	CCCF	CCOS
Electrolito	Membrana de Intercambio Protónico	Membrana de Intercambio Protónico	Hidruído de Potasio (8-12N)	Ácido Fosfórico (85%-100%)	Carbonato Fundido (Li, K, Na)	Óxido sólido ZrO ₂ , CeO ₂ , LaInO ₃
Temperatura de Operación	50-90 °C	50-90 °C	50-250 °C	180-200 °C	650 °C	750-1050 °C
Carga	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻ ó H ⁺
Electro catálisis	Pt	Pt	Pt/NiNO ₃	Pt	Li/LiNO ₃	Ni/Perovskita
Combustible	H ₂ (puro o reformado)	CH ₃ OH	H ₂	H ₂ (reformado)	H ₂ y CO reformado y CH ₄	H ₂ y CO reformado y CH ₄
Toxicidad	CO > 10 ppm	Adsorción intermedia	CO, CO ₂	CO > 1% H ₂ S > 50 ppm	H ₂ S > 0.5 ppm	H ₂ S > 1ppm
Aplicaciones	Portátil, transporte	Portátil, transporte	Espacio	Generación de Poder, Cogeneración, Transporte	Generación de Poder, Transporte	Generación de Poder, Transporte

CCMIP, celda combustible de membrana de intercambio protónico; CCMD, celda combustible de metanol directo; CCA, celda combustible alcalina; CCAF, celda combustible de ácido fosfórico; CCCF, celda combustible de carbón fundido; CCOS, celda combustible de óxido sólido.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.4.1 Cómo funciona una celda combustible

La celda combustible funciona a través de un proceso electroquímico que produce electricidad, agua y calor usando combustible y oxígeno del aire, siendo el agua la única emisión. El proceso es el siguiente: el hidrógeno entra a la celda por el lado del ánodo (Figura 2.1), un catalizador de platino facilita la separación del gas hidrógeno en electrones y protones (iones hidrógeno) en un intercambio de protones en la membrana.

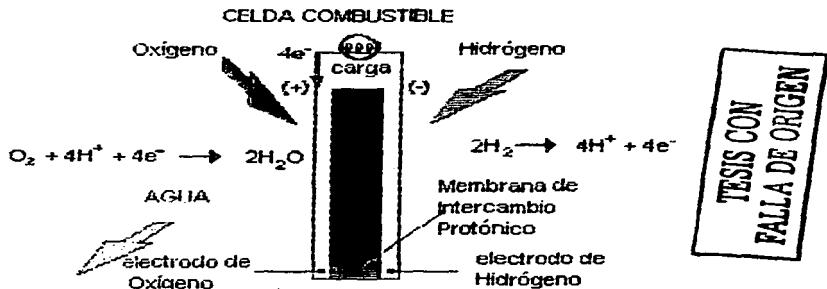
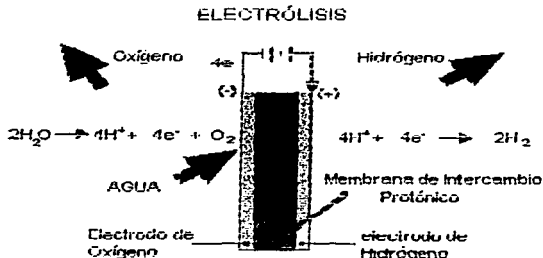


Figura 2.1 Representación esquemática del funcionamiento de una celda combustible.*

Los iones hidrógeno pasan a través de la membrana ayudados por el catalizador de platino y a través del electrolito con defectos; para combinarse con el oxígeno y los electrones situados en el cátodo para producir finalmente agua. Los electrones fluyen del ánodo al cátodo a través de un circuito externo conteniendo una carga eléctrica haciendo funcionar los equipos. El proceso electroquímico total es llamado "hidrólisis reversible". Este proceso también puede ser llevado a cabo transportando los iones O^{2-} a través del electrolito sólido, obteniendo el mismo resultado, energía y agua.

El proceso electroquímico llevado a cabo es reversible, esto es, si uno suministra energía a la celda y agua hacia el cátodo se puede generar

hidrógeno y oxígeno. A este proceso se le llama hidrólisis. (Figura 2.2). Sólo ciertas celdas combustibles son reversibles, es decir, pueden llevar a cabo la reacción en forma contraria: la producción de electricidad a partir del combustible y la oxidación, así como la producción de combustible a partir del suministro de electricidad.

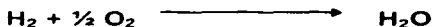


**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

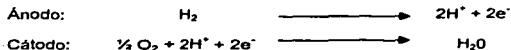
Figura 2.2 Representación esquemática de la "Reacción de Hidrólisis".⁶

El concepto de celdas combustibles reversibles nos permite considerar la completa renovación de electricidad usando la energía suministrada (por ejemplo: sol, viento, etc.) para producir hidrógeno y oxígeno a partir de agua, que puede ser subsecuentemente usada para producir electricidad a través de la misma celda combustible a partir del combustible y el oxidante producido previamente.⁶

Desde el punto de vista de la termodinámica, la energía libre (ΔG) de una reacción química es la energía disponible que se puede convertir en energía eléctrica, mientras que la entalpía de reacción (ΔH) es la energía total liberada en la reacción a presión constante. La reacción predominante llevada a cabo es la siguiente:



Reacciones llevadas a cabo en el ánodo y en el cátodo:



La reacción de hidrógeno y oxígeno para producir agua y energía eléctrica es espontánea; es decir, la reacción está favorecida termodinámicamente ya que la energía libre de los productos es menor a la energía libre de los reactivos.⁷

2.5 Introducción al estado sólido

Todas las sustancias si se enfrían lo suficiente forman su fase sólida, donde los átomos, moléculas o iones se empacan para formar lo que llamamos cristal, que no es más que un conjunto ordenado de partículas dispuestas de modo sistemático y en cierto sentido colocadas simétricamente. Estos cristales se determinan por difracción de rayos X. Dicha técnica está basada en el hecho de que los espaciados átomos en los cristales son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (del orden de 1 Angstrom ó 100pm); por lo que un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X. El patrón de difracción resultante se puede interpretar para conocer, de manera muy precisa, las posiciones internas de casi todos los átomos en el cristal. Es posible analizar las estructuras de muchos sólidos inorgánicos en términos del empaquetamiento simple de esferas.⁸

2.5.1 Celdas unitarias y redes cristalinas

Una sustancia cristalina está hecha por una estructura interna regular, la cual puede ser descrita únicamente con respecto a sus ángulos, sus longitudes relativas y sus ángulos de inclinación. (Figura 2.3). Estos ejes ya definidos dan lugar a lo que llamamos celda unitaria, que es la unidad más pequeña que posee la simetría del cristal.

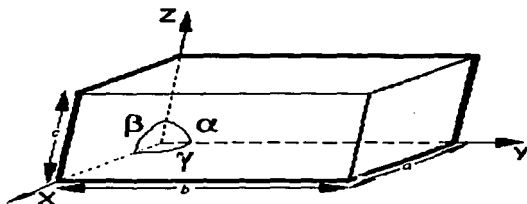


Figura 2.3 Definición de los ejes, ángulos y dimensiones de la Celda Unitaria.⁷

Estos parámetros contenidos en la celda unitaria se expresan mediante los parámetros de Miller que conducen al reconocimiento de los siete sistemas principales de simetría cristalina: cúbico, hexagonal, tetragonal, rómbico, trigonal, monoclinico y triclinico. Cada uno de estos sistemas cristalinos tiene características adicionales como la distribución de las redes de puntos en el espacio, con lo que Bravais encontró 14 redes espaciales. Mientras que Sohncke en 1879, a partir de los siete sistemas principales dedujo 75 redes realizando tres operaciones: a) traslación, desplazando la red paralela a si misma; b) rotación con respecto a un eje; c) movimiento de tornillo, combinación de traslación y rotación con respecto a un eje helicoidal. Años después se agregó una cuarta operación; d) reflexión, la cual en combinación con las de traslación y rotación da lugar a planos de simetría de reflexión y de deslizamiento, a ejes de inversión rotatoria y a centros de inversión.

Estas operaciones de simetría dan lugar a los doscientos treinta grupos espaciales. No es posible concebir otros grupos geométricos capaces de repetirse de manera infinita en tres dimensiones. En la Tabla 2.3 se muestran los siete sistemas principales y sus características.⁸

Estos estudios fueron la pauta para desarrollar el estudio teórico de los cristales iónicos, vislumbrando la posibilidad de deducir con facilidad la energía de unión en redes iónicas simples, observando que algunas propiedades características de los sólidos dependen directamente del comportamiento de los electrones en el cristal. Es decir, los defectos e impurezas presentes en el cristal tienen gran influencia en las propiedades

químicas y físicas del cristal, desde el color que desarrolla hasta propiedades como la conducción eléctrica.

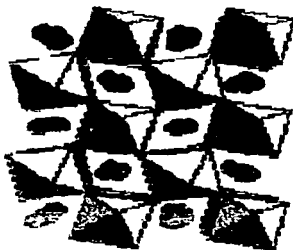
Como no es fácil dibujar y mucho menos imaginar las estructuras en tres dimensiones. A menudo se representan las estructuras cristalinas con planos o proyecciones bidimensionales del contenido de la celda unitaria, de la misma manera que un arquitecto dibuja planos de construcción. Para ayudarse a imaginar dónde se encuentra cada átomo y cómo saber qué átomos se encuentran alrededor de éste, así como, sus ángulos correspondientes se hace el uso de un programa llamado CARINE³³, el cual se encarga de proporcionar todos estos datos.

Tabla 2.3 Los siete sistemas cristalinos.⁷

<i>Sistema</i>	<i>Celda Unitaria</i>	<i>Requisitos mínimos de simetría</i>
Triclinico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Ninguno
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Un eje de rotación binario o un plano de simetría
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Cualquier combinación de tres ejes de rotación binarios o tres planos de simetría mutuamente perpendiculares
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Un eje de rotación ternario
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b = c$	Un eje de rotación senario o un eje senario impropio
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Un eje de rotación cuaternario o un eje cuaternario impropio
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Cuatro ejes de rotación ternarios a $109^\circ 28'$ entre sí

En la Figura 2.4 se puede observar la representación de un cristal dada por el programa Carine. Éste es un esquema que se construye si se tiene la información necesaria, que es: el grupo espacial (indica la simetría del cristal), los átomos correspondientes, así como también sus posiciones atómicas (los valores de a,b,c) y sus ángulos (α, β, γ). El programa genera el cristal y las posiciones de todos los átomos, visualizándolo en imágenes tridimensionales por medio de octaedros o esferas. Entre otras funciones de Carine se puede desarrollar el patrón de difracción de rayos X del cristal estudiado.

estructura de $LaInO_3$



La = esferas

InO6 = octaedros

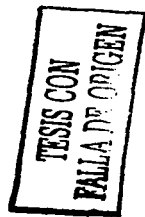


Figura 2.4 $LaInO_3$ representado por CARINE.

2.5.2 Qué mantiene unido a un sólido iónico

Un sólido es una estructura comúnmente rígida que está unido por enlaces químicos principalmente: los enlaces iónicos y/o enlaces covalentes y/o los enlaces metálicos. No existe propiamente una separación entre ellos pero es conveniente considerarlos como si lo fueran. Esto es, la presencia de cada uno de estos enlaces depende principalmente del grado de electronegatividad de los átomos que componen al cristal.

El enlace iónico se lleva a cabo por la transferencia de un electrón a otro y es descrito por un modelo electrostático. Mientras que el enlace covalente esta basado en la teoría de electrones compartidos, planteamientos simples como

la "regla de octeto" y "las estructuras de Lewis". El enlace iónico es fácilmente interpretado por la "Ley de Coulomb", átomos de cargas opuestas se atraen y átomos de cargas similares se repelen; por otro lado, el desarrollo de la mecánica cuántica logra explicar totalmente el enlace covalente. Aunque nosotros nos concentraremos principalmente en el enlace iónico.⁹

Éste no es el único tipo de interacciones existentes entre átomos vecinos. Existen otros tipos de interacciones que llamamos de corto alcance que pueden ser las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de dispersión de London, energías de punto cero que tienen que ver con las vibraciones que sufren los átomos, entre otras.

Sin embargo, como sabemos, los elementos de los Grupos IA y IIA se unen con los elementos más electronegativos (aniones como el O^{2-} y el F^{-}); los primeros con la capacidad de donar y los segundos con la de aceptar electrones formando enlaces iónicos. En este caso los enlaces iónicos son de nuestro interés, por lo que los explicaremos brevemente. Cualquier consideración acerca del enlace sólido covalente se mencionará brevemente.

Para llevar a cabo el estudio de cristales unidos por enlaces iónicos hay que tomar en cuenta ciertas características, que son:

1. Se considera a los átomos completamente ionizados.
2. Los iones son considerados como esferas cargadas, elásticas y polarizables.
3. Las estructuras son mantenidas por fuerzas electrostáticas. Por lo que, en los cristales los cationes están rodeados por aniones y viceversa.
4. Para maximizar la atracción electrostática de la red cristalina entre iones de la estructura cristalina (energía de red), el número de coordinación es tan grande como sea posible, provisto de un ión central.
5. La interacción de corto alcance son del tipo repulsivas, las nubes electrónicas de los iones se arreglan para estar lo más lejos posible. No se consideran interacciones de corto alcance entre cationes pues se supone que están suficientemente separados.

Una vez definidas estas características la pregunta es: ¿cómo se mantiene unido un sólido iónico? Las fuerzas electrostáticas que mantienen unido al cristal son las fuerzas coulombicas principalmente (Ley de Coulomb). La energía potencial existente entre dos átomos cargados Z_+ y Z_- , separados por una distancia r , que está dada por la ecuación 2.1:

$$E = \frac{(Z_+)(Z_-)}{r} k \quad (2.1)$$

Donde k es una constante con las unidades adecuadas.

El número de coordinación en las estructuras iónicas de un ión es tan grande como sea posible, siempre y cuando el ión en consideración pueda estar en contacto con todos sus iones vecinos de carga opuesta. El límite ocurre cuando un catión muy pequeño trata de ajustarse dentro del hueco formado por el arreglo aniónico, creando una estructura inestable. Para un ión dado los números de coordinación altos provocan un aumento en la repulsión anión-anión, permitiendo al catión extenderse. Por lo que, a medida que el catión disminuye de tamaño, el cristal se estabiliza hasta que los aniones entran en contacto.

La naturaleza del enlace entre átomos afecta considerablemente al número de coordinación (NC) de los átomos. Estos límites de tamaño del hueco intersticial provocados por la repulsión de anión-anión pueden ser estimados. Para ello contamos con ciertas reglas de los radios atómicos. Las cuales mencionamos a continuación:

- 1) Los iones son esencialmente esféricos.
- 2) Asignar un radio a los iones es difícil, incluso a los iones que no están en contacto, ya que no es muy obvio donde empieza uno y donde termina el otro, por lo que se utilizan promedios obtenidos por rayos X para ciertas estructuras.
- 3) Los radios disminuyen rápidamente con el incremento en la carga positiva, en una serie de cationes isoelectrónicos como: Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} . El número de electrones es constante pero la carga nuclear aumenta; es decir, el núcleo atrae fuertemente a los electrones disminuyendo los radios.

4) La idea de que los iones funcionen como esferas rígidas funciona mejor ya que entre más pequeño sea el ión menos compresibles son. Por lo tanto, a medida que los iones se hacen más grandes se comprimen con mayor facilidad haciendo que su nube electrónica se distorsione más fácilmente, es decir, sean más polarizables.

Entre más cercanos se encuentren los iones de la red su fuerza de atracción será mayor, alcanzando el infinito a una distancia de $R = \text{cero}$. Esto no tiene sentido físico por lo que para sortear este obstáculo, se impone la intervención de una fuerza repulsiva efectiva que deriva de la interpretación de nubes electrónicas que rodean al anión y catión. Los iones de carga opuesta son atraídos provocando un traslape en sus orbitales, que si están llenos de electrones se repelen a consecuencia del Principio de Exclusión de Pauli. La interacción es de naturaleza mecánico-cuántica y opera en adición a cualquier repulsión electrostática mutua entre los electrones de las capas externas de los dos iones. Es un efecto a corta distancia que aumenta rápidamente al disminuir la separación internuclear, es decir, una fuerza contraria a las fuerzas de atracción. Si esta interacción no existiera, el cristal sería inestable.¹⁰

Esta interacción se presenta cuando los iones se acercan demasiado y es debida a la repulsión entre nubes electrónicas; que entra en acción dando como resultado una reducción en el valor de la red de la fuerza atractiva. Esto es, las uniones catión-anión están tan cerca como sea posible y el número de coordinación debe ser tan grande como sea posible. Así los iones comunes pueden localizarse tan lejos como sea posible para reducir las fuerzas de repulsión.

La regla de Valencia electrostática de Pauling indica que la carga de un ión en particular debe estar balanceada por una carga opuesta y equivalente tomada de los alrededores. Sin embargo, esta carga se encuentra bien compartida por iones de carga opuesta, dispuestos a su alrededor. Por lo que, es necesario estimar la cantidad de carga opuesta efectiva asociada a cada una de las uniones catión-anión presentes.

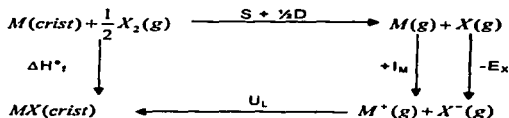
El cristal se encuentra unido por fuerzas electrostáticas donde existe un balance de fuerzas coulombicas atractivas y repulsivas e interacciones de repulsión de corto alcance además de ciertas implicaciones ya mencionadas para un par iónico. Pero en realidad qué pasa, este par iónico no se encuentra solo en el espacio, sino que está rodeado de iones comunes y iones de carga opuesta formando lo que llamamos red cristalina. Un ión se

encuentra rodeado a una distancia por iones de carga opuesta, en ciertas direcciones (esto de acuerdo al arreglo tomado por el cristal), a una distancia un poco mayor se encuentran átomos comunes, a un poco más de distancia átomos de carga opuesta y así sucesivamente hasta los límites del cristal iónicos.

Todos los iones interactúan con este ión, contribuyendo a la fuerza total ejercida sobre dicho ión. Iones comunes con fuerzas repulsivas y iones opuestos con fuerzas atractivas. Como sabemos, estas fuerzas dependen de la distancia, por lo que la contribución de los iones más alejados será despreciable. Con esto concluimos que la energía potencial presente en un ión, es la suma de todas las fuerzas de atracción y repulsión con cada uno de los átomos que conforman a la red cristalina. Para conocer la distancia existente entre un ión y los demás iones se utiliza la constante de Madelung.

2.5.3 Ciclo de Born Haber

Viendo esto desde el punto de vista de la termodinámica, aplicamos el primer principio de la termodinámica en un ciclo térmico, donde el calor de formación ΔH° , de un compuesto cristalino MX a partir de sus elementos en forma estándar, puede medirse directamente o calcularse a partir de las condiciones energéticas en una reacción hipotética que comprende: en primer lugar, la sublimación del metal para dar un átomo metálico gaseoso y la disociación de un no metal para dar otro átomo gaseoso, para posteriormente interactuar. Esto se ilustra en el siguiente diagrama.



El uso del ciclo de Born-Haber es para calcular la energía de formación de compuestos iónicos hipotéticos, para ver si es posible su existencia. Esto es, si el valor obtenido para el calor de formación nos da un valor, que según la ecuación 2.2, (ΔG) debe ser negativo ⁷

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.5.4 Defectos

Un cristal ideal en teoría tiene un arreglo perfecto en su estructura, es decir, todos los átomos se encuentran en su posición correcta, y para formar un defecto se requiere energía. Por lo que la formación de un defecto es siempre un proceso endotérmico. Sin embargo, la formación de un cierto número de defectos crea un cierto desorden y de esta forma una estabilización entrópica.

Estos defectos pueden ser de dos tipos: defectos extensos (superficies, dislocaciones, etc.); y defectos puntuales; éstos últimos son los referentes a nuestro estudio. Dichos defectos puntuales ocurren en posiciones atómicas, los cuales pueden deberse a la presencia de un átomo extraño o a una vacancia donde normalmente se esperaría encontrar un átomo.

Considérese un cristal en donde un gran número de defectos, ya sean vacancias o de un ión extraño son gradualmente introducidos. La energía libre del sistema (ΔG) cae inicialmente para después incrementar su valor, esto se muestra en la Figura 2.5. La razón de este comportamiento es que la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS) compiten al introducirse un defecto. Es decir, la formación de defectos produce una ganancia conmensurable en la entropía, mientras que la entalpía crece conforme el número de defectos aumenta. Por lo que, la variación en la energía libre como función del número de defectos, muestra que debe existir un mínimo de número de defectos dentro del cristal.¹¹

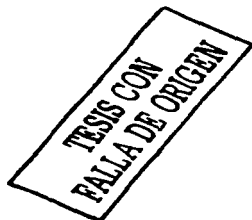
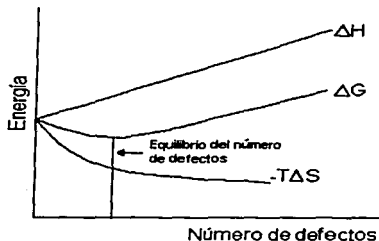


Figura 2.5 Incorporación Energética de los Defectos.¹¹

El punto interesante es que termodinámicamente no se esperaría que un cristal sólido sea perfecto. Pero con esto, se puede deducir que a una temperatura dada habrá una posición de equilibrio de defectos en el cristal. Este comportamiento está dado por la ecuación 2.2.

Los defectos puntuales se dividen en dos tipos: los defectos intrínsecos que tienen como característica principal que no afectan la estequiometría del compuesto, de los cuales hay dos tipos:

- a) El Defecto Schottky
- b) El Defecto Frenkel

El otro tipo de defecto puntual es el defecto extrínseco, el cual se presenta cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red creando un desequilibrio en el balance de carga general y que tiene que ser balanceado por otro defecto cargado.

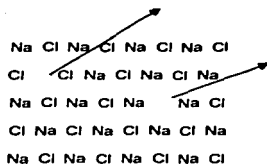
Defecto Schottky

Conocido también como par de vacancias; en éste los iones son removidos de algún lugar de la red cristalina manteniendo el balance de carga y llevados a la superficie. Ver Figura 2.6. Es decir, si se remueve un catión, se remueve también un anión de tal forma que el cristal permanezca eléctricamente neutro. Este par de vacancias afecta a cada uno de sus vecinos más cercanos ya sea asociándolos o separándolos. Este tipo de defecto es comúnmente encontrado a bajas concentraciones de algunas sales metálicas.

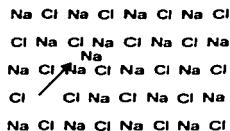
Defecto Frenkel

En este tipo de defectos un átomo o ión se traslada de su posición que le corresponde dentro del cristal a una posición intersticial creando una vacante, en este tipo de defectos también se mantiene el equilibrio de cargas. Estos dos tipos de defectos se ilustran en la Figura No.2.6.

Los defectos puntuales tienen efectos significativos sobre las propiedades químicas y físicas del sólido. Por ejemplo, en el caso de los sólidos iónicos, son capaces de modificar la conducción eléctrica por un mecanismo que se debe a la presencia de posiciones iónicas vacantes o iones en posiciones intersticiales dentro de la red cristalina.



Defecto Schottky



Defecto Frenkel

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.6. Muestra esquemáticamente el Defecto Schottky y el Defecto Frenkel.⁸

2.5.5. Electrolitos sólidos

Ya se mencionó cómo se presenta el fenómeno de conducción y que éste depende de la temperatura, y por supuesto, queda entendido que el transporte de iones depende principalmente de los defectos presentes en el cristal.

Existe un grupo de sólidos llamados electrolitos sólidos, iones de rápida conducción o conductores super-iónicos, en el cual los iones se mueven muy rápido, esta magnitud de la conductividad iónica depende del número de defectos presentes en el cristal entre otras cosas.

2.6 Simulación atomística

Ya se habló de un cristal, de cómo está conformado (parámetros de la celda), de qué manera estos átomos están unidos y que existen perturbaciones dentro de él. Dentro del campo de estudio del estado sólido ha ido creciendo la preocupación por modelar las estructuras complejas. Primero, por la dificultad de determinar tantos parámetros que intervienen para describir la estructura del sistema; segundo, por el problema de conseguir información local y tercero por la gran variedad de los mecanismos de obtención de las propiedades físicas como son: la espectroscopia y las propiedades de transporte. Por estas razones, la posibilidad del modelamiento de sólidos con ayuda de sistemas computacionales, ha llevado a incrementar el estudio del estado sólido en un plano experimental.

Las técnicas computacionales han logrado obtener altos grados de precisión en la determinación de valores de propiedades tanto energéticas como dinámicas de numerosos óxidos y cristales halogenuros.

La base de cualquier técnica de sistemas computacionales es la especificación de los modelos de potenciales de interacción. Por ejemplo, la descripción de términos matemáticos para calcular la energía del sistema en función de las coordenadas de las partículas. Por lo que, dando adecuados procedimientos matemáticos y computacionales los valores obtenidos en la simulación serán confiables dependiendo de la extensión de sus cálculos. Es decir, entre más parámetros se utilicen mayor precisión en la determinación de los valores. Así, el problema puede ubicarse en un buen balance entre precisión y disponibilidad de recursos de cómputo.

Esta confiabilidad de los modelos de potenciales ha llegado a ser la llave en el campo del modelamiento de las estructuras en sistemas computacionales. Algunos modelos que son confiables siguen algunos de los siguientes parámetros.

2.6.1. Propiedades estructurales

En este caso los parámetros de la celda unitaria (coordenadas y ángulos) y las coordenadas atómicas de la estructura son parámetros a considerar. Un segundo parámetro es el rearreglo estructural que sufre el cristal debido a defectos presentes como son las vacancias, los átomos intersticiales o las sustituciones. Este rearreglo es cuando el cristal minimiza su energía provocando un relajamiento en la estructura del cristal.

Aunque la información acerca de estas perturbaciones puede ser obtenida por medio de modernas técnicas microscópicas y de difracción sus investigaciones experimentales son difíciles. Por lo que, los valores obtenidos por simulación tienen un gran valor ya que sirven de guías para algunas propiedades físicas que se ven alteradas por dicha perturbación.

Una tercera propiedad de estudio son los movimientos térmicos, que son determinados por los factores de Debye-Waller por medio de cristalografía para describir los movimientos térmicos efectivos de los átomos en el cristal. En nuestro caso, no consideramos la vibración de los átomos. Todas nuestras simulaciones son estáticas ($T=0K$).

2.6.2. Propiedades físicas

Una propiedad física que nos interesa es la constante dieléctrica. La forma más común de calcular dicha propiedad es por medio del modelamiento de potenciales interatómicos: esta propiedad calculada es comparada con valores experimentales para calibrar el modelo propuesto. Estos valores

determinados pueden ser considerados como "reales" cuando los valores experimentales son inciertos o inaccesibles.

2.6.3. Propiedades de los defectos

El área de estudio concierne al cálculo de la energía de los parámetros de los defectos. Principalmente la energía de formación, simulación e interacción. Estos cálculos necesariamente envuelven la simulación alrededor de la estructura relajada referente al defecto. Esto es, la presencia de cualquier tipo de defecto afecta a todos los átomos del cristal. Dichos valores obtenidos son de gran ayuda para el análisis de propiedades de transporte, termodinámicas y de propiedades estructurales.

Otro detalle importante de la simulación atomística de compuestos inorgánicos es que puede estar basada en modelos estáticos, que no incluyen la descripción explícita de los movimientos vibracionales, una vez que se sabe que en las condiciones de simulación, dichos fenómenos no son importantes.

2.6.4. Técnicas de simulación

Una vez unido y explicado todo lo anterior, la pregunta es: ¿qué vamos a hacer con todo esto?. Primero vamos a calcular la energía de formación (E_L) de la estructura cristalina de LaInO_3 , que se define como la energía del cristal con respecto a los componentes iónicos separados por una distancia infinita. La forma general de expresión para cuantificar la energía electrostática de la celda es:

$$E_L = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i'k} \Phi_{i'k}(r_{i'k}) + \dots \dots \dots (2.3)$$

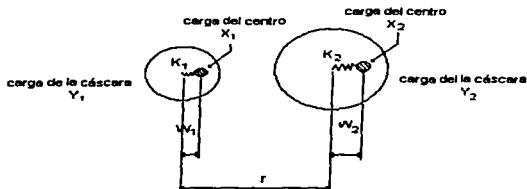
Donde la suma se refiere a todos los pares iónicos i y j , y de todos los tríos de iones ijk del cristal. En principio, un átomo interacciona con todos los átomos del cristal; en la práctica esto está limitado ya que, como se puede ver en la fórmula, el tercer valor ya es muy pequeño comparado con el primero, y así sucesivamente.

El primero de los términos de la ecuación es la suma de los valores obtenidos debido a las interacciones coulombicas dadas por los pares iónicos i y j a cierta distancia r_{ij} , este término equivale a un 85% del valor. Siguiendo con los otros términos del lado derecho de la ecuación, éstos son referidos a las interacciones de corto alcance. En éstas se incluyen las fuerzas repulsivas

debido al traslape de las nubes electrónicas, los términos atractivos debido a las interacciones dispersas y las interacciones de sistemas semi-covalentes.

El término en donde intervienen tres átomos es el movimiento vibracional provocado por la presencia de un tercer átomo, y aunque este valor es insignificante, toma gran importancia cuando las uniones iónicas se desvían (momentos bipolares). Este caso no se considera en el presente trabajo.

La constante dieléctrica depende de la polarización iónica, así como, las interacciones de corto alcance. La polarización aumenta a partir de las distorsiones de las nubes electrónicas del ión aplicadas por un campo. El modelo de cáscara desarrollado por Dick y Overhauser consiste en una simple representación mecánica de los iones dipolo, como se ilustra en la Figura 2.7. En este modelo la valencia de la cáscara polarizable del electrón es representada por una cáscara sin masa alguna, que está conectada con el centro o corazón por medio de un resorte. El desarrollo del momento dipolo es afectado por el desplazamiento de la cáscara hacia el centro.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.7 Representación del Modelo de Cáscara (Shell Model)

A pesar de su simplicidad el modelo de cáscara ha tenido mucho éxito por lo que es utilizado en nuestro estudio. La constante de resorte K y las cargas de la cáscara son tratadas como parámetros fijos dentro del modelo y son comúnmente evaluadas ajustándose a la constante dieléctrica.

Dentro de la aproximación de la estructura cristalina estática algunas técnicas permiten calcular todas las propiedades de los cristales, siempre y cuando éstas dependan de las fuerzas interatómicas. Las simulaciones de estructuras cristalinas perfectas llegan a ser muy benéficas cuando los cálculos de la

energía de la estructura son combinados con los procedimientos de minimización. El concepto es simple, se utilizan algunos parámetros estructurales como las coordenadas atómicas y las dimensiones de la celda que son ajustados hasta minimizar la energía. O sea, se minimiza la ecuación anterior con respecto a r_{ij} , manteniendo siempre la simetría de la estructura cristalina.

Existen diferentes métodos para llevar a cabo el cálculo de minimización. El más eficiente y usado es el método conocido como la técnica de gradiente; en él se calcula la primera derivada ($g_i = dE/dx_i$) de la función de la energía con respecto a los parámetros X_i que están siendo variados. Estos parámetros son ajustados por iteración de acuerdo con:

$$x^{(p+1)} = x^p - g^p d \quad (2.4)$$

Donde $x^{(p+1)}$ es un vector, el componente que va variando en la iteración debido a $(p+1)$; x^p y g^p referido a las variables y sus gradientes en la p -ésima iteración; d es el parámetro escalar, el cual es crucial para la rapidez de la convergencia (el número de iteraciones requeridas para alcanzar el valor de mínima energía). El método más usado y conocido es el "El método de Newton Raphson".

2.6.5 Simulación de defectos

El efecto de relajación de una estructura se presenta cuando hay un defecto. Este se desarrolla de una manera más pronunciada en los átomos vecinos al defecto y es grande debido a que la perturbación es extensiva a toda la estructura cristalina. En el caso de los iones cristalinos es tan grande como dicha perturbación lo sea, la cual es originada por la atracción más importante, la coulombica. Esto se puede observar en la Figura 2.8.

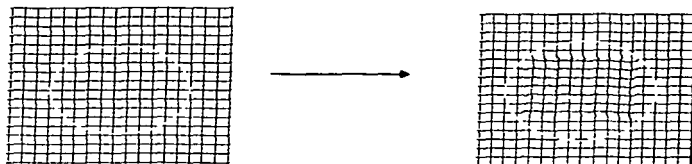


Figura 2.8. Representación de la distorsión sufrida por la red al presentarse un defecto.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El método de estimación adopta dos tipos de regiones, como se ilustra en la Figura 2.9. Una región interna (región I) con átomos que se localizan inmediatamente alrededor del defecto y que son ajustados hasta un mínimo de energía. En el caso nuestro el modelo de cáscara significa que el centro y cáscara se calculan por separado.

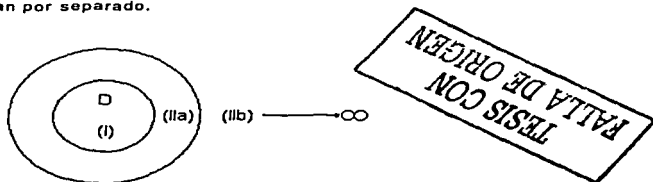


Figura 2.9 Representación de las regiones según la aproximación de Mott-Littleton

Los átomos pertenecientes a la región I presentan fuertes fuerzas de unión, en contraste a esto, a una mayor distancia (región II) extendida hasta el infinito, las interacciones son relativamente débiles las cuales son tratadas por métodos basados en teorías del continuo. Una de ellas y muy usada es la "Aproximación de Mott-Littleton", donde asumimos que la región II es esencialmente una respuesta dieléctrica a la carga efectiva del defecto.

El desarrollo de procedimientos para calcular la energía de minimización es muy importante, principalmente en los cálculos realizados para la región I, donde se debe buscar un número suficiente de átomos para que los valores converjan y se obtengan valores para describir una estructura cristalina estática.

2.6.6. Potenciales interatómicos

La mayoría de los estudios sobre sólidos inorgánicos ha sido sobre materiales con enlaces fuertemente polares. Por esta razón, el modelo de potenciales iónicos ha recibido gran atención. Los desarrollos hechos en los últimos años tienen las siguientes características en común:

- a) El uso de una carga iónica entera. Esto es más por conveniencia que por necesidad; es decir, cargas parciales pueden ser usadas.

- b) El uso de modelo de dos cuerpos; es un modelo donde la interacción que describe los potenciales de corto alcance es del tipo central. Esto es, el término de la derecha de la ecuación 2.3. es truncado después del segundo término. El potencial puede ser en forma funcional, por ejemplo, la tabulación de Φ_{ij} como una función de r_{ij} . El potencial de Buckingham, es una función analítica para describir el comportamiento, en donde un término exponencial de repulsión es sustituido por un término atractivo $1/r^6$.

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = A \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C / r_{ij}^6 \quad (2.5)$$

- c) El modelo potencial de cáscara puede reproducir valores de las propiedades elásticas y dieléctricas de los sólidos iónicos.

El objetivo de los métodos de simulación es guiar, interpretar y estimular el trabajo experimental, pero antes que nada, se debe crear una confiabilidad sobre la técnica usada para obtener una representación de la realidad.

Los parámetros empíricos como A, ρ y C de Buckingham, que caracterizan las interacciones de corto alcance y/o parámetros pertenecientes a la cáscara de cada ión Y y K (modelo de cáscara). En este caso estos parámetros son obtenidos de la literatura ya sea por métodos cuánticos o bien por medio de la simulación atomística, ajustando estos valores a los resultados experimentales.

Como ya se mencionó anteriormente las estructuras cristalinas no son perfectas, es decir, cuentan con defectos. Estos defectos pueden ser vacancias o átomos ajenos a la estructura y provocando cambios en algunas propiedades tanto físicas como químicas, como la conducción eléctrica.

La conducción eléctrica es un fenómeno observado cuando las partículas cargadas se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico. Todos los metales exhiben buena conducción eléctrica, la cual se debe al flujo de electrones. Soluciones electrolíticas como la solución acuosa de cloruro de sodio o el ácido sulfúrico diluido, conducen la corriente eléctrica. Sin embargo, la corriente eléctrica en estos casos no es debida a los electrones sino al flujo de iones generados por la disociación de electrolitos. En contraste con esto, la mayoría de los sólidos no metálicos (vidrio, porcelana, etc.) son generalmente aislantes con alta resistencia al paso de la corriente.

En el estado sólido, existen los llamados electrolitos sólidos, los cuales pueden conducir la corriente eléctrica por movimiento de iones como lo hacen las soluciones electrolíticas. Esta conducción de iones a diferencia de la conducción electrónica va acompañada del transporte de masa. Así pues, la combinación de estado químico directamente con los fenómenos eléctricos crea a los sólidos iónicos.

Pero, ¿cómo es su mecanismo de conducción? La conducción iónica ocurre por saltos que da el ión de un lado a otro a través de la red cristalina. Existen varios mecanismos de conducción: 1) si existen átomos intersticiales móviles entonces puede transportarse carga y masa por medio de estos sitios; 2) si existen vacancias (intrínsecas o extrínsecas) los átomos pueden movilizarse a través de estos huecos en la red. Esta conducción que ocurre por la movilidad de iones depende de la temperatura. Como ya se mencionó, a mayor temperatura mayor número de defectos, por lo tanto, mejor conductividad de iones.¹²

2.7 Gulp: (General Utility Lattice Program)

La base de todo sistema computacional en la estimación de las propiedades de un sólido, depende fuertemente de las especificaciones del modelo de potencial. El modelo que se utilizó describe términos matemáticos de energía del compuesto como función de la coordinación de partículas. El modelo de Born representa el comportamiento de dicho sólido, en el cual participan interacciones de largo alcance como las coulómbicas e interacciones de corto alcance (Modelo de Buckingham). Considera también las implicaciones de la polarizabilidad que todo átomo llega a adquirir, representada por el modelo de cáscara.

Con todo esto se puede calcular la energía de la red cristalina mediante un proceso de minimización, en donde todos los iones que conforman al cristal se relajan. Esto es, la configuración de la energía más baja calculada a través del proceso de iteración de Newton Raphson.

En el caso de ingresar defectos, estas perturbaciones afectan a todo el cristal, y como los cálculos son llevados a una red infinita. Se consideran las regiones de Mott-Littleton, que considera el número mínimo de iones para el cálculo, estos iones se polarizan (modelo de cáscara), mientras que los iones más lejanos se consideran como un continuo.

Otro parámetro a considerar son los potenciales atractivos de Morse, que describen el momento dipolo de O-H, para el estudio de defectos protónicos,

Todos estos parámetros considerados en el presente trabajo son instrumentos con los que cuenta Gulp. Gulp es un programa para simular sólidos en tres dimensiones, sus siglas en inglés son: General Utility Lattice Program. Es un simulador muy amigable y que determina los cálculos de una manera rápida y confiable.

Este programa es la herramienta principal para realizar nuestro estudio, con él podemos calcular propiedades del cristal como: los parámetros de la celda, energía de la red, distancias interatómicas, energías de defectos puntuales, entre otras cosas.

2.5 Perovskitas¹³

La estructura ideal de las perovskitas es cúbica con un grupo espacial de $Pm\bar{3}m-Oh$. La fórmula unitaria es una perovskita óxida ABO_3 . A es el catión de mayor tamaño y B el catión de menor tamaño. Dentro de esta estructura el catión B tiene 6 vecinos (número de coordinación), mientras que el catión A tiene 12 iones alrededor. El catión A se encuentra por lo tanto en el centro del cubo y formando una estructura alterna se puede observar un octaedro donde el catión B se encuentra rodeado por seis oxígenos. Estos oxígenos se encuentran relativamente a distancias similares al catión B debido a la distorsión sufrida por la estructura. Esta simple estructura es apropiada para poder modificar los cationes por otros cationes de diferente carga y tamaño.

De la estructura ideal de las perovskitas se pueden derivar algunas estructuras como la rómbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica y triclinica, las cuales pueden o no aparecer a temperatura ambiente, pero si a altas temperaturas.

El compuesto $LaInO_3$ es un óxido cuya fórmula cristalina es ABO_3 el cual se supone pertenece a las perovskitas, que en su mayoría presentan buena conducción. Ésta se lleva a cabo por medio de dos mecanismos: la migración de oxígeno y la conducción protónica.

El mecanismo de la migración de oxígeno está basado en el transporte rápido de vacancias por medio de saltos de un oxígeno al lugar de la vacancia. El mecanismo de conducción protónica es cuando el protón (H^+) que se integró junto con el oxígeno se desplaza a través de la red por medio de saltos proporcionados por cierta cantidad de energía. Dicha energía es proporcionada cuando el compuesto se encuentra a temperaturas altas.

3. METODOLOGÍA

Para comenzar a explicar el procedimiento llevado a cabo en esta tesis, se empezará con una pequeña explicación de porqué este trabajo. Se sabe que el compuesto LaInO_3 es una perovskita, y se supone que puede ser utilizado como conductor del ión oxígeno o conductor protónico. Para dar una respuesta a la suposición hecha se realizaron una serie de cálculos teóricos y modificaciones a través de Gulp que a continuación se mencionan.

Ya se explicó brevemente cómo funciona Gulp herramienta principal que se utiliza para el estudio. Este programa consta de muchas variables consideradas en el estado sólido, algunas de ellas tomadas en cuenta para este trabajo. Los valores obtenidos serán confiables de acuerdo a la proximidad que tengan con los datos experimentales. Las variables empleadas, son las siguientes: grupo espacial, potenciales interatómicos de Buckingham y del modelo de cáscara, átomos y posiciones atómicas y parámetros de la celda ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

3.1 Potenciales interatómicos

El cristal está unido por fuerzas enteramente eléctricas de los tipos atractivos y repulsivos que son representadas por la ecuación 3.1. El primer término del lado derecho comprende las interacciones atractivas entre dos átomos (fuerzas coulombicas), término que contribuyen con cerca del 85 % de la fuerza total existente en la red cristalina. Los dos términos siguientes se refieren a las interacciones de corto alcance, el modelo de Born; el cual considera sólo las interacciones presentes entre pares iónicos tomando en cuenta parámetros empíricos (A_{ij} , ρ_{ij} y C_{ij}) existentes entre dos átomos, conocidos como los potenciales de Buckingham.^{1*}

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \dots\dots\dots(3.1)$$

La energía de la red cristalina será entonces estimada por la ecuación No. 3.1, que minimizándola con respecto a r_{ij} permite obtener iterativamente el valor de la estructura relajada.

Para comenzar con el estudio del compuesto el primer paso es saber qué tipo de estructura tiene, dónde y cómo se encuentran cada uno de los átomos pertenecientes al cristal.

¿Qué tipo de estructura tiene? Se puede suponer que LaInO_3 tiene una estructura similar a LaYbO_3^{15} ó LaErO_3^{16} , dado que no hay datos reportados sobre la estructura de LaInO_3 .

¿Dónde y cómo se encuentran los átomos? Esta información se obtiene del grupo espacial y los valores de x, y, z para cada átomo.

La suposición de que LaInO_3 es una perovskita lleva a considerar dos tipos de grupos espaciales: el $\text{Pna}2_1$ y Pmna , geometrías pertenecientes a LaYbO_3^{15} y LaErO_3^{16} respectivamente, que son consideradas como configuraciones iniciales para realizar los cálculos de la energía de la red.

Con ayuda del programa Carine se puede tener una imagen del cristal más clara. Para ello se ingresan los siguientes datos: 1) grupo espacial, 2) elementos que conforman al cristal, 3) radio atómico de los elementos y 4) dimensiones de la celda unitaria.

Además de generar una imagen clara del cristal, Carine determina las posiciones de todos los átomos del cristal, la distancia que hay entre los átomos, sus ángulos para un mejor entendimiento del arreglo del cristal e inclusive un patrón teórico de difracción de rayos-X.

Para determinar los valores a usar de los potenciales interatómicos, se hizo una investigación bibliográfica de los valores existentes, los cuales se muestran en la Tabla 3.1.

Como se puede observar existe una gran variedad de potenciales, con los cuales se realizó una gran cantidad de cálculos de los potenciales distintos dando resultados similares (esto debido a que la parte más importante es la coulombica). Finalmente se decidió utilizar potenciales que hubieran sido utilizados para varias estructuras.

También se ha considerado que los iones están perfectamente ionizados (no hay contribuciones covalentes). Para ello se utilizan parámetros que describen el comportamiento de los iones de acuerdo al modelo de cáscara; indicando la capacidad de polarización de los átomos. El primer término (Y/e') es la valencia tomada por la cáscara del átomo, por lo que el centro del átomo tiene el valor necesario para que el átomo complete su valencia. El segundo término ($K/e \cdot \text{V} \cdot \text{Å}^{-2}$) se refiere al grado de polarización que pueden tener los átomos, donde el centro está conectado por medio de un resorte a la cáscara. Este valor indica qué tan fácil se polariza el átomo en la cercanía a otros átomos (Tabla 3.2).

Tabla 3.1 Interacciones de corto alcance.

		Interacción	A(e ² V)	ρ[A ⁻¹]	C[eVA ⁻³]
I, ¹⁷	1.	O ²⁺ - O ²⁺	9547.96	0.21916	32.0
	2.	In ³⁺ - O ²⁺	1495.65	0.3327	4.33
	3.	La ³⁺ - O ²⁺	1968.92	0.3460	0.00
II, ¹⁸	4.	La ³⁺ - O ²⁺	1439.7	0.3651	0.00
III, ¹⁹	5.	La ³⁺ - O ²⁺	5700.52	0.29885	38.9365
IV, ²⁰	6.	In ³⁺ - O ²⁺	1495.60	0.3310	4.325
	7.	O ²⁺ - O ²⁺	22764.3	0.1490	171.983
V, ²¹	8.	La ³⁺ - O ²⁺	1644.98	0.36190	0.0
	9.	O ²⁺ - O ²⁺	22764.00	0.1490	43.0
VI, ²²	10.	La ³⁺ - O ²⁺	1545.21	0.3590	0.00
	11.	O ²⁺ - O ²⁺	22764.30	0.1490	43.0

Tabla 3.2 Valores para el modelo de cáscara.

	Ión	Y/e ⁻	K/eVA ⁻²
I.	La ³⁺	3	99999
II, ¹⁸	La ³⁺	-6.0	460.0
	In ³⁺	-6.1	1680
III, ²⁰	O ²⁺	-2.24	42.0
	La ³⁺	3.0	99999999.9
	O ²⁺	-2.83	257.8900
V, ²²	La ³⁺	-0.25	145.0
	O ²⁺	-2.24	42.0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a la ecuación 3.1 las interacciones tomadas en cuenta son las de un ión con otro. Estas interacciones dependen de la distancia, es decir, mientras más alejados estén los átomos menor será el valor de la energía entre los mismos. En este trabajo se suponen ciertos grupos espaciales, con ello los átomos de LaInO_3 toman una determinada posición en el espacio correspondiente a cierta cantidad de energía para formar dicho arreglo.

3.2 Procedimiento de Gulp

Una vez teniendo las variables (grupo espacial, posiciones atómicas y parámetros de la celda) y las condiciones necesarias, se explicará paso a paso cada uno de los cálculos a realizar en Gulp. Gulp lo que hace es calcular la energía de la red cristalina, energía necesaria para formar un cristal. La energía calculada del cristal es de forma estática, es decir, no considera la energía vibracional de los átomos. La energía del cristal a calcular puede tener diferentes características: puede ser un cristal perfecto con cada uno de sus átomos en el lugar correspondiente o un cristal con defectos ya sean vacancias o átomos ajenos al compuesto.

Para calcular la energía de la red se utiliza la ecuación 3.1, con la que se calcula el valor de la energía presente en un átomo debido a las fuerzas del tipo atractivas y repulsivas presentes. El cálculo es para cada uno de los átomos. El valor de la energía de la red cristalina es la suma de todas las energías de los átomos. La forma más estable de un arreglo cristalino es la que reduce al mínimo la energía del sistema como función de las distancias interatómicas. Por lo que, el cálculo de esta ecuación es mediante un procedimiento de iteración a través del método de Newton Raphson, minimizando la energía de la red cristalina hasta llegar al mínimo.

La suposición hecha del grupo espacial, las posiciones atómicas, los potenciales interatómicos y los valores para considerar el modelo de cáscara se ingresan a Gulp para realizar el primer cálculo.

3.3 Energía de la red de un cristal perfecto

La obtención de la energía de la red cristalina de un cristal perfecto, es la energía necesaria para formar el compuesto sin la presencia de vacancias o átomos ajenos, a partir de los iones separados a distancias infinitas entre sí. Con esto se determinan dos cosas: la primera, qué tipo de grupo espacial toma LaInO_3 de los dos propuestos; y la segunda, cuáles son los mejores potenciales a usar de los investigados. La estructura obtenida con menor

energía de las pruebas evaluadas es aquella con la que se va a trabajar para todos los demás cálculos.

3.4 Cálculo de defectos

Una vez determinado el grupo espacial y los potenciales a utilizar el paso a seguir es el cálculo de los defectos. Los cuales pueden ser de vacancias o la sustitución de un ión (átomo) por uno ajeno. El primero que se llevó a cabo es el defecto de vacancia para luego realizar la sustitución de átomos diferentes a los que conforman al compuesto.

Para realizar el cálculo del defecto hay que considerar ciertas variables y condiciones e indicarias en Gulp. Las cuales son las siguientes:

- 1) Se parte de la simulación del cristal perfecto.
- 2) Se coloca el defecto en el sitio indicado (Carine es de gran ayuda para identificar las coordenadas atómicas).
- 3) Si se incluyen átomos ajenos, se incluyen también los potenciales de corto alcance correspondientes.
- 4) Se selecciona el tamaño de la Región I (Aproximación de Mott-Littleton).
- 5) La estructura se relaja

La estructura cristalina que contiene un defecto del tipo vacancia o de un ión ajeno sufre una distorsión o alteración debido a la carga generada, provocando que los átomos se desplacen teniendo nuevas posiciones. Gulp, como se mencionó, calcula la energía de la red o la energía del defecto con la ausencia de un átomo del cristal, en el caso de las vacancias. En el cálculo de una sustitución calcula la energía del defecto con sustitución de un átomo de la red por un átomo diferente. Para ubicar las vacancias y la posición de los átomos añadidos se utiliza el programa Carine.

A continuación en el esquema 3.1. se muestra un ejemplo de cómo se ingresa cada uno de los datos a Gulp y en el Apéndice I, se explica brevemente para qué sirve cada una de las instrucciones.

Esquema 3.1

CONP	COMP	DEFE	REGI	BULK	NOOPT	TRANS	NODSYM											
CELL																		
5.8646	8.2584	5.7286	90	90	90	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
FRACTIONAL																		
LA CORE	0.039329	0.2500	0.508991	3.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LA SHELL	0.039329	0.2500	0.508991	-0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IN CORE	0.0000	0.0000	0.0000	9.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IN SHELL	0.0000	0.0000	0.0000	-6.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O1 CORE	0.94828	0.2500	0.11051	0.24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O1 SHELL	0.94828	0.2500	0.11051	-2.24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2 CORE	0.29884	0.44216	0.80159	0.24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2 SHELL	0.29884	0.44216	0.80159	-2.24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SPACE																		
62																		
SPECIES																		
O3 CORE	0.24																	
O3 SHELL	-2.24																	
VACA	0.20116	0.55784	0.30159															
VACA	0.20116	0.94216	0.30159															
INTERSTITIAL O3	0.20116	0.75		0.301590														
CENTRE	0.201161	0.557841	0.301591															
SIZE 7.50 15.90																		
BUCK																		
O1 SHEL LA SHEL	1545.21	0.3590	0.00	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O2 SHEL LA SHEL	1545.21	0.3590	0.00	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O3 SHEL LA SHEL	1545.21	0.3590	0.00	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O1 SHEL IN SHEL	1495.65	0.331	4.325	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O2 SHEL IN SHEL	1495.65	0.331	4.325	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O3 SHEL IN SHEL	1495.65	0.331	4.325	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O1 SHEL O1 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O1 SHEL O2 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O1 SHEL O3 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O2 SHEL O2 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BUCK																		
O2 SHEL O3 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SPRING																		
LA 145 0																		
SPRING																		
IN 1680 0																		
SPRING																		
O1 42 0																		
SPRING																		
O2 42 0																		
SPRING																		
O3 42 0																		

3.4.1 Aproximación de Mott-Littleton

Esta ausencia de ión o la presencia de un ión diferente afectan a toda la red cristalina. Pero para llevar a cabo el cálculo de la perturbación con cada ión de la red llevaría mucho tiempo. Por lo que, se hace uso de "La Aproximación de Mott-Littleton", que no es más que limitar el cálculo para Gulp de los átomos que son afectados por las vacancias o las sustituciones.

Para determinar el número de átomos que llegó a afectar la vacancia o la sustitución el procedimiento es el siguiente:

Se calcularon diez energías de red con vacancias de un átomo de oxígeno afectando diferentes cantidades de átomos. Es decir, primero se escoge una región l pequeña, luego una más grande y luego otra más grande y así sucesivamente (Figura 2.9). Cuando el valor de la energía no cambia demasiado, éste es el valor necesario para tener un valor confiable, obteniendo con eso la cantidad de átomos que va a considerar que el defecto afecta al cálculo del defecto en la red.

3.4.2 Defectos Schottky

Una vez mencionado esto, lo primero a realizar es el cálculo de las vacancias. Para ello se calculó para cada uno de los elementos que conforman al compuesto, la energía de la red teniendo un ión ausente. Este ión ausente puede ser de oxígeno, indio o lantano.

Como ya se indicó en el capítulo anterior existen diferentes tipos de defectos. El defecto Schottky es el que se presenta cuando el cristal tiene un equilibrio en sus cargas con ausencia de algunos iones. Este defecto puede presentarse de tres diferentes formas: La_2O_3 , In_2O_3 y LaInO_3 , la energía de formación de cada uno de estos defectos se obtiene por medio de las ecuaciones siguientes:

La notación utilizada para describir las ecuaciones siguientes se debe a Kröger y Vink los cuales indican lo siguiente:²³

- 1) El átomo presente en el lugar del defecto, utiliza su simbología normal. La representación estándar de una vacancia es representada por la letra V. En el caso de que uno de los átomos sea vanadio, la V se puede cambiar por □.

- 2) La vacancia es identificada por el elemento que le corresponde por medio del símbolo en forma de subíndice.
- 3) La carga relativa que presenta el defecto para un ión positivo, el símbolo es $^+$; y para señalar que es un ión con carga negativa, el símbolo es, $^-$; y para indicar que es neutro, el símbolo es, $^\circ$.

A continuación se muestran algunos ejemplos para que esto quede más claro:

V_{La}^{III} =vacancia de lantano dejando una carga de 3-.

$V_{O_2}^{oo}$ = vacancia de oxígeno dejando una carga de 2+.

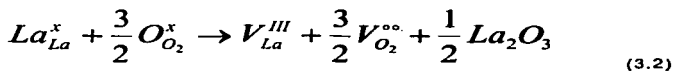
Li_i° = insertar Li^+ : aclarando la carga de 1+ ya que el sitio donde se inserta normalmente no tiene carga.

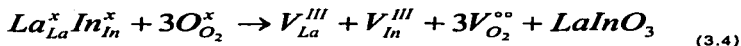
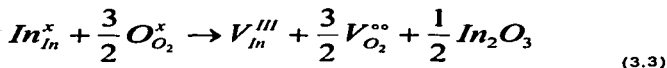
Li_{Mn}^I = Li^+ reemplaza a Mn^{2+} , dando una carga neta de 1-.

Cr_{Al}^x = Cr^{3+} reemplaza a Al^{3+} , no hay carga neta.

Esta notación se utiliza para poder distinguir y no confundirse al momento de calcular las diferentes energías.

Las ecuaciones siguientes muestran el tipo de defecto que se puede presentar en el cristal. La ecuación 3.2, muestra la extracción de una molécula de La_2O_3 , la ecuación 3.3 muestra la extracción de una molécula de In_2O_3 y la ecuación 3.4 muestra la extracción de una molécula de $LaInO_3$. Estas moléculas formadas en la superficie.

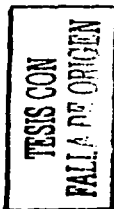




Los valores connotados con la letra V son los valores obtenidos a través de Gulp y los valores restantes ocupados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Valores de los compuestos que se extraen del cristal¹⁹

Molécula extraída	Energía de formación [eV]
LaInO ₃	-134.99
La ₂ O ₃	-130.53
In ₂ O ₃	-142.55



Una vez que se tienen todos los datos, se calcula la energía de la solución y se determina la energía necesaria para obtener los diferentes defectos Schottky que puede generar el cristal. En el Apéndice II se puede ver cómo se calculan dichos defectos.

3.4.3 Incorporación de elementos alcalinotérreos por lantano o indio

Para que se lleve a cabo la migración de oxígeno y/o protónica, el LaInO₃ debe ser sustituido para producir las vacancias de oxígeno. Por lo que el siguiente paso es el cálculo de las energías de disolución para crear un compuesto dopado. Para ello, se seleccionó a los elementos pertenecientes al grupo IIA, los alcalinotérreos en forma de óxidos MO. Para calcular la energía necesaria para ingresar un átomo ajeno a la estructura utilizamos las ecuaciones 3.5 y 3.6, donde el elemento alcalinotérreo sustituye en un caso al lantano y en el otro al indio. Para realizar el cálculo en Gulp se necesitan los potenciales

interatómicos de los elementos alcalinotérreos. Estos valores se presentan en la Tabla 3.4.

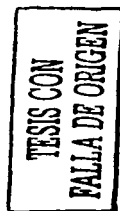
Tabla 3.4 Interacciones de corto alcance de los elementos alcalinotérreos.²⁴

Interacción	A(e ⁻ V)	ρ[Å ⁻¹]	C[eVÅ ⁻⁶]
Mg ²⁺ - O ²⁻	821.6	0.3242	0
Ca ²⁺ - O ²⁻	1228.9	0.3372	0
Sr ²⁺ - O ²⁻	1400	0.3500	0
Ba ²⁺ - O ²⁻	931.7	0.3949	0

También se muestran en la Tabla 3.5 los valores de los elementos alcalinotérreos del modelo de cáscara.

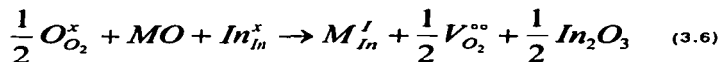
Tabla 3.5 Valores para el modelo de cáscara.²⁴

Ión	Y/e ⁻	K/eVÅ ⁻²
Mg ²⁺	2.0	99999
Ca ²⁺	1.26	34.00
Sr ²⁺	1.33	21.53
Ba ²⁺	1.46	14.78



Ecuaciones para sustituir al lantano e indio por los elementos alcalinotérreos propuestas.





M = Sr, Mg, Ca y Ba.

Donde M es el elemento alcalinotérreo que sustituye a cada uno de los cationes, lantano e indio. Los valores de M'_{La} y de $V_{O_2}^{oo}$ de igual manera se obtienen a través de Gulp. Los valores de los elementos alcalinotérreos en forma de óxidos se muestran en la Tabla 3.6. El cálculo de la energía del defecto de introducir un elemento ajeno a la red tanto para el lantano como para el indio se muestra en el Apéndice III. El sustituyente que obtenga el menor valor en su energía de defecto será el mejor elemento dopante. Al final del Apéndice III se presenta un archivo de Gulp de entrada para calcular la sustitución de M en el sitio de La.

Tabla 3.6 Valores de los elementos alcalinotérreos en forma de óxidos MO.¹⁹

Compuesto	Energía de formación [eV]
MgO	-41.29
CaO	-35.95
SrO	-33.42
BaO	-33.74

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.5 Migración de oxígeno

Una vez que el compuesto tiene vacancias y está dopado entonces, el siguiente paso es calcular la migración del oxígeno. Esta difusión de oxígeno está basada en el transporte de vacancias. Para esto, uno de los oxígenos que se encuentra al lado de las vacancias se traslada hacia ésta, es decir, se calcula la energía de activación de la migración del oxígeno durante esta trayectoria.

El camino más fácil de pensar es que el oxígeno sigue una trayectoria recta hacia el espacio vacío. Sin embargo, los cálculos muestran que esto no es posible debido a los iones vecinos presentes están polarizados de acuerdo al modelo de cáscara. Esto se puede observar en la Figura 3.1 que presenta la trayectoria posible a seguir del oxígeno hacia la vacancia.

Con ayuda de Gulp se calcula la energía necesaria para transportar el oxígeno a la vacancia, así como también algunos puntos por donde se cree que pasa el oxígeno. Para realizar esto se supone una trayectoria para el oxígeno, colocando a éste en distintos puntos de la trayectoria y calculando el valor de la energía de la red. Estos valores se grafican y el punto más alto de la curva obtenida, es el valor de la energía necesaria para transportar un oxígeno a la vacancia.

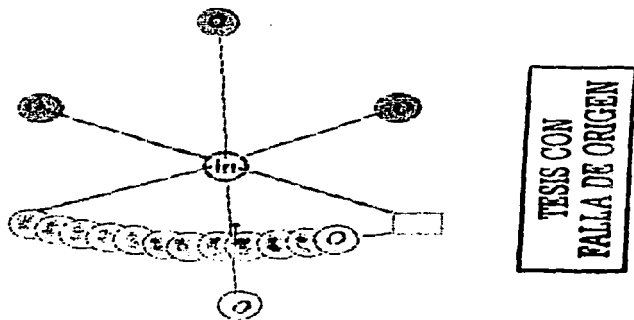


Figura 3.1 Trayectorias seguidas por el oxígeno al transportarse a la vacancia.

Estos valores se calcularon para todas las posiciones de oxígeno pertenecientes al octaedro formado por InO_6 , así como la migración de un oxígeno a una vacancia que se encuentra en un octaedro vecino. Ver Apéndice IV.

3.6 Defecto protónico

Los protones son introducidos a la perovskita en las vacancias de oxígeno a través de vapor de agua, estas vacancias son llenadas con iones hidroxilos, en donde el protón se encuentra como un defecto intersticial asociado con los átomos vecinos al oxígeno y protón, grupo hidroxilo.²⁵ La configuración obtenida una vez relajada la red se muestra en la Figura 3.2.

Es posible obtener un valor aproximado de la incorporación del protón a la red (E_{H_2O}), por medio de la reacción de Wagner de incorporación de agua mostrada con la notación de Kröger-Vink, ecuación 3.7.

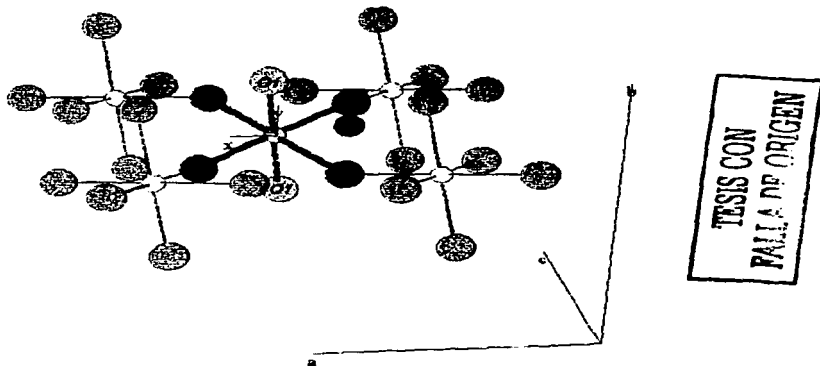


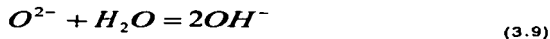
Figura 3.2 Integración del grupo hidroxilo dentro de $LaInO_3$.



Por lo tanto, el valor de la energía para incorporar el agua (E_{H_2O}) dentro de $LaInO_3$ resulta según la ecuación 3.8.

$$E_{H_2O} = 2E_{OH^{\bullet}_o} - E_{V_{o_i}^{\bullet}} - E_{PT} \quad (3.8)$$

donde $E_{OH^{\bullet}_o}$ es la energía de sustitución del O^{2-} por el grupo OH^{\bullet} , energía calculada a través de Gulp; $E_{V_{o_i}^{\bullet}}$ es la energía cuando hay una vacancia de oxígeno; y E_{PT} indica la energía de la reacción en fase gaseosa del oxígeno y agua a grupos hidroxilo como se muestra en la ecuación 3.9.



Esta última energía es independiente del cristal, ya que es una reacción que se presenta en el vapor de agua.

Estos cálculos de incorporación de agua se realizaron con la finalidad de analizar la posibilidad de conducción protónica en el sistema. Con esto se puede decir que termodinámicamente puede existir la conducción protónica. El cálculo de incorporación de agua se puede ver en el Apéndice V.

4. RESULTADOS

4.1 Potenciales Interatómicos

La energía de red de un cristal perfecto fue calculada para los dos tipos de grupo espacial propuestos. Se probaron todos los potenciales mostrados en la Tabla 3.1 y los valores para el modelo de cáscara de la Tabla 3.2. En algunos casos el cálculo de minimización no convergió. Los potenciales interatómicos de corto alcance que se usaron para el resto de los cálculos de LaInO_3 se muestran en la Tabla 4.1. Así como, los valores para el modelo de cáscara en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Potenciales Interatómicos de corto alcance para LaInO_3

Interacción	A(eV)	$\rho[\text{\AA}^{-1}]$	C(eV \AA^{-4})
$\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-}$	1495.60	0.3310	4.325
$\text{La}^{3+} - \text{O}^{2-}$	1545.21	0.3590	0.00
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	22764.30	0.1490	43.0

Tabla 4.2. Valores para el modelo de cáscara para LaInO_3

Ión	γ/e^*	K/eV \AA^{-2}
In^{3+}	-6.1	1680
O^{2-}	-2.24	42.0
La^{3+}	-0.25	145.0

El grupo espacial elegido es $Pnma$, ya que con él se obtuvo el menor valor de la energía de red de un cristal perfecto. Los valores obtenidos para el grupo espacial elegido se muestran en la Tabla 4.3. Los valores obtenidos a través de Gulp son: la densidad, parámetros finales de la celda, constante dieléctrica y volumen de la celda. Estos valores se comparan con algunos valores encontrados en la literatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3. Propiedades de LaInO_3 estimados por Gulp

Propiedad	Pnma (Gulp)	Experimental		
		Rietveld*	Roth ^{2a}	He ²⁷
Energía de red [e ⁻ V/fórmula]	-134.99			
$E_{\text{estática}}$	32.05			
c_x	2.08			
Densidad [g/cm ³]	7.29	7.21	7.21	7.17
a (Å)	5.8433	5.9218	5.1940	5.9350
b (Å)	8.1565	8.2191	8.2070	8.2210
c (Å)	5.7037	5.7283	5.7230	5.7260
V (Å ³)	271.85	278.81	277.8	279.38

*Análisis hecho por E. Ruiz Trejo Y G. Tavizón.

La celda unitaria de LaInO_3 es ortorrómbica, aunque se puede ver de una forma distorsionada. La distorsión es clara ya que se observa un octaedro de InO_4 , donde los oxígenos definen la estructura manteniendo al indio en el centro (Figura 4.1). Dentro de la perovskita de LaInO_3 , se encuentran dos tipos cristalográficos de oxígenos, definidos como oxígeno 1 (O1) localizados en las esquinas largas del octaedro, en el eje b; y oxígeno 2 (O2) posicionados en el plano a-c junto con el indio. La presencia de dos tipos de distancias entre oxígenos, lleva a pensar que la migración de oxígeno se realiza por dos caminos diferentes en teoría, uno de ellos requiriendo menor cantidad de energía que el otro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

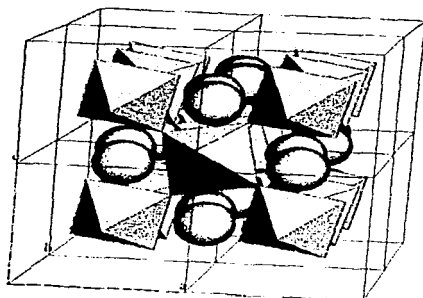


Figura 4.1. Octaedro formado por InO_6 .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.2 Cálculo de la "Aproximación de Mott-Littleton"

Tabla 4.4. Energía del Defecto considerando diferente número de átomos

# de átomos	Energía del Defecto (e^- V)
14	20.07615105
30	19.67768109
34	19.66113688
50	19.78991388
64	19.81006043
98	19.70361237
138	19.42542607
168	19.35528278
192	19.35514925

En la Tabla 4.4 se puede observar que entre mayor cantidad de átomos a considerar, es decir, mayor tamaño de la región I, el valor de la energía del defecto converge hacia un valor. Esto indica, que si se considera al menos 250 átomos el valor obtenido es suficiente para representar la energía del defecto. El valor se va alcanzando de una forma senoidal; esto se debe a que a cierta distancia se encuentran iones de la misma carga y a una distancia diferente iones de carga opuesta. Esto se puede ver en la Figura 4.2. La curva tiende a un valor que a partir de los 200 átomos la energía ya no presenta un cambio drástico. Por lo que considerar 250 átomos para la región I es suficiente.

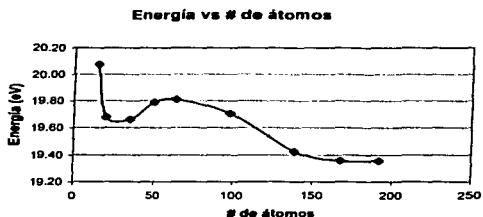


Figura 4.2 Energía del defecto vs. Número de Átomos
(Esto corresponde al tamaño de la región I)

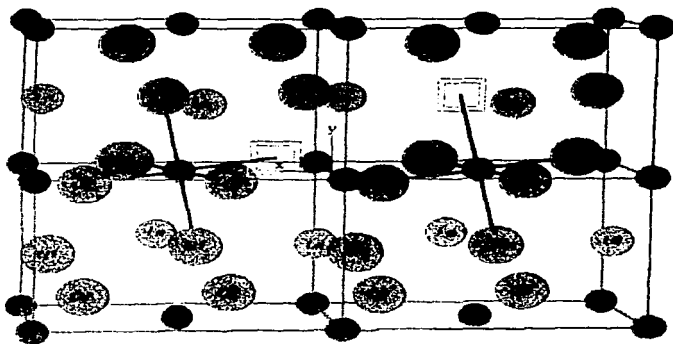
4.3 Cálculo de las energías de los defectos atómicos de LaInO_3

Tabla 4.5 Energía de los defectos atómicos de LaInO_3 .

Defecto	Energía (eV)
$V_{\text{La}}^{\text{III}}$	43.33
$V_{\text{In}}^{\text{III}}$	52.51
$V_{\text{O1}}^{\text{II}}$	19.43
$V_{\text{O2}}^{\text{II}}$	19.28

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Esta energía es la necesaria para extraer un ión de lantano, indio u oxígeno del cristal y llevarlo al infinito. Como se puede observar en la Tabla 4.5, para extraer un átomo de indio se necesita mayor cantidad de energía que para un átomo de lantano o uno de oxígeno. Además en la Tabla 4.5 se puede observar es que hay dos diferentes valores para extraer un átomo de oxígeno. Esto ya se mencionó anteriormente, que dentro del octaedro formado por InO_6 existen dos tipos de oxígeno, de acuerdo a sus posiciones cristalográficas. Esto se puede ver en la Figura 4.3 que se muestran los dos tipos de oxígeno, O_1 y O_2 . Además de las vacancias para cada uno de ellos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3 Muestra el octaedro formado por InO_6 , y las vacancias de los dos tipos de oxígeno. Los oxígenos de tipo 2, O_2 , se encuentran en un mismo plano que el indio con el que conforman al octaedro. Los oxígenos del tipo 1, O_1 , se encuentran en dirección del eje de las y 's. Las vacancias se encuentran representadas por los cuadros.

4.4 Cálculo del defecto Schottky

Tabla 4.6. Energía del defecto Schottky para el LaInO_3

Tipo de defecto Schottky	Energía (eV/defecto)
$\text{La}_{\text{La}}^+ \text{In}_{\text{In}}^+ + 3\text{O}_{\text{O}}^{\cdot-} \rightarrow V_{\text{La}}^{III} + V_{\text{In}}^{III} + 3V_{\text{O}}^{\cdot-} + \text{LaInO}_3$	3.74
$2\text{La}_{\text{La}}^+ + 3\text{O}_{\text{O}}^{\cdot-} \rightarrow 2V_{\text{La}}^{III} + 3V_{\text{O}}^{\cdot-} + \text{La}_2\text{O}_3$	2.80
$2\text{In}_{\text{In}}^+ + 3\text{O}_{\text{O}}^{\cdot-} \rightarrow 2V_{\text{In}}^{III} + 3V_{\text{O}}^{\cdot-} + \text{In}_2\text{O}_3$	4.07

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de la energía de los defectos Schottky que se pueden presentar en la molécula de LaInO_3 , energía necesaria para extraer una molécula del cristal y llevarla a la superficie del cristal. El defecto La Schottky es el más fácil de extraer, mientras que el defecto In Schottky es el que requiere de mayor cantidad de energía. Estos resultados se deben a que el lantano tiene un número de coordinación de 12, mientras que el indio tiene un número de coordinación de 6 dentro de la malla cristalina.

Experimentalmente estos valores indican que a altas temperaturas ($>1500^\circ\text{C}$) el cristal puede empezar a perder lantano en forma de La_2O_3 . Estos valores también señalan que la cantidad de átomos de oxígeno generados por defectos Schottky es pequeña; así pues si se quieren obtener vacancias de oxígeno éstas se generan introduciendo dopantes.^{15,16}

4.5 Energía de incorporación de dopantes

Para el cálculo de los dopantes se utilizan las ecuaciones 3.5 y 3.6 y el programa Gulp. En Gulp se sustituyen los elementos alcalinotérreos propuestos en los lugares de lantano e indio. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.7 tanto para el lantano como para el indio.

Tabla 4.7 Valores obtenido por Gulp de los elementos dopantes: $M_{L_a}^I$ y $M_{I_n}^I$

Dopante	Lantano [eV]	Indio [eV]
Mg ²⁺	16.67	23.41
Ca ²⁺	19.98	28.06
Sr ²⁺	22.02	31.36
Ba ²⁺	25.00	35.33

Los valores obtenidos para la incorporación de dopantes se muestran en las Tabla 4.8 y 4.9. Los cálculos se realizan de acuerdo a estas ecuaciones utilizando la energía de la vacancia del oxígeno 2, O2; ya que se requiere de menor energía para crear una vacancia de O2 que para una vacancia de oxígeno 1, O1, los valores de las sustituciones obtenidas por Gulp y la energía para formar los óxidos de los dopantes.

Tabla 4.8 Energía necesaria para dopar al LaInO₃, sustituyendo al lantano

Dopante para lantano	Energía de solución [eV]
Mg ²⁺	2.335
Ca ²⁺	0.305
Sr ²⁺	-0.185
Ba ²⁺	3.115

Tabla 4.9 Energía necesaria para dopar al LaInO₃, sustituyendo al indio

Dopante para indio	Energía de solución [eV]
Mg ²⁺	3.065
Ca ²⁺	2.375
Sr ²⁺	3.145
Ba ²⁺	7.435

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a los resultados obtenidos: el estroncio es el mejor dopante sustituyendo al lantano; mientras que el calcio es el mejor dopante para el indio. Esto se puede ver más claramente en la Figura 4.4. Las propiedades eléctricas de LaInO_3 dopado con Sr fueron estudiadas por He.²⁹ Al dopar con estroncio al compuesto, éste incrementa su conductividad debido a la creación de vacancias de oxígeno. Con esto se sabe que el mejor dopante es el estroncio.

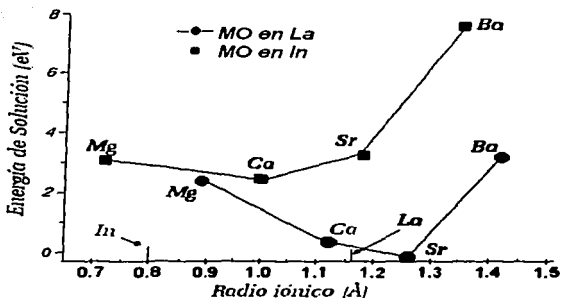


Figura 4.4 Energía de solución para dopar al LaInO_3

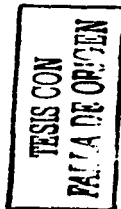
4.6 Migración de oxígeno

Para medir la energía necesaria para transportar un oxígeno a una vacancia se debe seguir una trayectoria. Primero se elige una trayectoria recta, después, a partir del punto más alto de energía, generalmente a la mitad de la trayectoria, se calcula la energía de puntos que se alejan del In, esta trayectoria no es en forma recta debido a la distorsión que sufre la estructura provocada por las vacancias y/o átomos ajenos (Figura 3.1). Para la realización del cálculo en Gulp se colocó al ión oxígeno en un espacio entre el espacio inicial y final de la trayectoria seguida. Esto dio ciertos valores los cuales fueron aumentando hasta cierto punto para luego disminuir. El punto más alto de éstos es la energía necesaria para transportar un oxígeno a una vacancia. Los valores obtenidos se pueden ver en la Tabla 4.10.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.10. Ejemplo de valores obtenidos de una trayectoria cualquiera que se lleva a cabo en el transporte de oxígeno

No. de Cálculo	Posición en el espacio del ión migrante		Energía de transporte [eV]
	x	Y	----
0	0.35	0.792	19.73
1	0.40	0.781	20.00
2	0.45	0.771	20.33
3	0.50	0.760	20.58
4	0.55	0.750	20.65
5	0.60	0.739	20.58
6	0.65	0.728	20.33
7	0.70	0.718	19.98
8	0.75	0.707	19.72



Las posiciones en el espacio utilizadas fueron obtenidas a través de Carine.. estas posiciones fueron calculadas por métodos vectoriales los cuales se muestran en el Apéndice IV. Con Carine se pueden realizar movimientos de los átomos sin tomar en cuenta las interacciones, es decir, se puede colocar cualquier átomo en donde se requiera. Esto sólo fue para visualizar la trayectoria seguida por el ión oxígeno, los cálculos fueron realizados en Gulp. Estos valores se puede ver de una manera gráfica, donde el valor va aumentando hasta llegar a un máximo para luego disminuir (Figura 4.5)

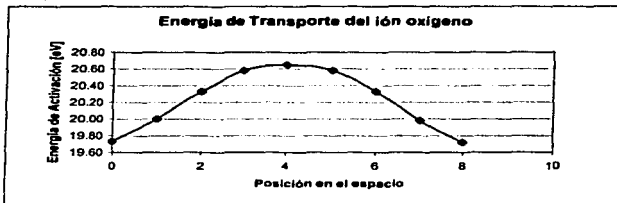


Figura 4.5 Energía de Activación del ión oxígeno para una trayectoria recta

Como se mencionó anteriormente la migración se lleva a cabo según el método de Cherry²². A partir del punto más alto se calcula la energía de puntos (oxígeno) que se alejan del In. Como la energía va disminuyendo significa que la trayectoria es recta, después de una determinada distancia la energía aumenta de nuevo, esto se conoce como silla de montar. Debido a la distorsión de los octaedros, existen varias distancias de O-O, por lo que, la migración de oxígeno se puede realizar por diferentes caminos. La Tabla 4.11 muestra los valores de la energía de activación para transportar un oxígeno entre dos sitios.

Tabla 4.11. Energías de Activación de la migración de oxígeno para LaInO₃

Camino	Salto	Distancia [Å]	Energía de Activación [eV]
A	O1 - O2	2.94	0.45
B	O1 - O2	2.93	0.25
γ	O1 - O2	3.10	1.17
δ	O1 - O2	3.11	0.88
ε	O2 - O2	2.98	0.38
ζ	O2 - O2	3.05	0.62
η	O1 - O1	3.18	0.97
θ	O2 - O2	3.36	1.00

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La Tabla 4.11, además de mostrar la energía de activación de la migración de oxígeno, muestra los caminos posibles a seguir en el transporte de oxígeno hacia una vacancia. Todos estos caminos se presentan dentro del octaedro de InO_6 , exceptuando el salto η de O1-O1 y el salto θ de O2-O2 , éstos se realizan entre octaedros vecinos.

Se obtienen cuatro saltos diferentes de O1-O2 con distancias similares pero de activación energética distintas, esto se debe a que la estructura formada al momento de relajarse tiene un poco de inclinación en algunos de sus ángulos, es decir, la celda unitaria es pseudo cúbica. Así, el salto de O1 será más fácil hacia cierto O2 del octaedro distorsionado. La migración de O2-O2 sólo se puede llevar por dos caminos, de los cuales uno es más factible debido a las cercanías entre esos iones. Todos los saltos a altas temperaturas se pueden realizar en el proceso de conducción. Los caminos que se mencionan en la Tabla 4.11, se esquematizan en la Figura 4.6.

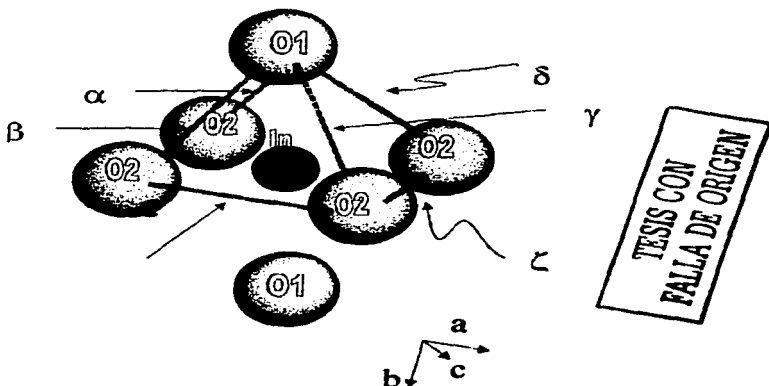


Figura 4.6. Trayectorias en la Migración de Oxígeno

4.7 Incorporación de agua

El In^{3+} y el Ga^{3+} pertenecen a la misma familia compartiendo mayores similitudes³⁰, pero se puede suponer que el LaInO_3 es un buen conductor protónico. Esto basado en la similitud en cuanto a carga de In^{3+} , el Y^{3+} y el Er^{3+} , ya que el LaYO_3 y el LaErO_3 muestran conducción protónica.

Calculando la energía necesaria para incorporar agua ($\text{E}_{\text{H}_2\text{O}}$) al LaInO_3 por medio de la ecuación 3.7, se piensa que LaInO_3 es un conductor protónico. Los valores obtenidos para este cálculo se muestran en la Tabla 4.12. En el Apéndice V se muestran los cálculos hechos para la incorporación de agua. Ya que, para que haya conducción protónica tiene que haber incorporación de agua, el cálculo que se realizó fue para demostrar que termodinámicamente es factible la disolución de agua en el óxido.

Tabla 4.12. Valor obtenido en el cálculo de la energía de incorporación de Agua²²

Términos	Energía [eV]
E_{OH}	15.34
$E_{\text{Y}_{\text{O}_3}}^{\text{**}}$	19.44
E_{PT}	11.77
$E_{\text{H}_2\text{O}}$	-0.53

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El valor obtenido de la energía de incorporación del agua $\text{E}_{\text{H}_2\text{O}} = -0.53$ eV en LaInO_3 comparado con la obtenida por LaGaO_3 ³¹ de $\text{E}_{\text{H}_2\text{O}} = 3.10$ eV y la de LaYO_3 de $\text{E}_{\text{H}_2\text{O}} = -1.36$ eV. Esto indica que en el LaGaO_3 no se incorpora agua mientras que en el LaInO_3 y LaYO_3 sí.

Cabe mencionar, que al momento de escribir esta tesis apareció un artículo en el que se describe la presencia de conducción protónica en LaInO_3 . Los cálculos publicados meses antes en la literatura fueron así capaces de predecir tal fenómeno.³⁴

5. RESUMEN

El estudio de LaInO_3 consistió en reproducir su estructura, calcular la energía de los defectos químicos (vacancias y dopantes) y modelar la migración del ión oxígeno así como la incorporación de agua en la red.

El LaInO_3 toma la configuración geométrica de Pnma correspondiente a la forma ortorrómbica (sección 4.1).

250 átomos para la región I de la aproximación de Mott-Littleton son suficientes para el cálculo de los defectos (sección 4.2).

Existen dos tipos de oxígeno dentro de la estructura octaedra formada por InO_6 , O1 y O2, diferenciados por la distancia de ellos al In. Para los cálculos se tomó el valor de la vacancia O2, aunque esto no asegura que la migración a partir de la vacancia del O1 no se presente. La vacancia de lantano requiere de menor energía que la vacancia de indio (Tabla 4.5).

Los defectos dentro de esta perovskita a los rangos de temperatura de interés (<1000) son dominados por defectos extrínsecos. De cualquier manera se puede pensar que la vacancia del ión lantano es más fácil de presentarse que la vacancia del indio (sección 4.4).

Ya que la deficiencia del ión lantano es más favorable decimos que el estroncio es el mejor dopante para el LaInO_3 , colocándose en la posición del lantano, esto dentro de los elementos alcalinotérreos propuestos (sección 4.5).

La migración de oxígeno depende de la trayectoria elegida, la cual varía de acuerdo a la distancia entre ión oxígeno y vacancia. Esta variación de distancia se debe a la distorsión sufrida por la estructura. Además de observar que la trayectoria seguida es el de una curva. Los cálculos cercanos a 0.80eV coinciden con los valores reportados para la conductividad eléctrica de LaInO_3 (sección 4.6)²⁴.

En la estimación de la energía de incorporación de agua al LaInO_3 , la presencia de iones indio puede causar un incremento en la basicidad en la estructura provocando la disolución de protones. Esto ha sido probado experimentalmente, ya que sólo el transporte del ión oxígeno es el reportado. El valor reportado para la incorporación de agua predijo que el LaInO_3 es un conductor protónico.

6. CONCLUSIONES

La simulación del compuesto LaInO_3 , ha sido satisfactoria, ya que se obtienen valores cercanos a los reportados. Por lo que, Gulp es un buen programa para realizar posteriores simulaciones.

La configuración geometría de LaInO_3 es de forma ortorrómbica, misma que tiene el LaErO_3 . En el caso de la formación de defectos, el defecto La Schottky es el más fácil de presentarse, siendo preferentemente dopado por estroncio. En cuanto al transporte de oxígeno, éste se realiza por diferentes caminos, algunos más factibles que otros debido a la distorsión que sufre la estructura. Por último, se concluye que el valor obtenido para incorporar agua al compuesto, es señal de que éste puede ser un compuesto protónico y ser ocupado para una celda combustible.

7. APÉNDICES

7.1 Apéndice I

En el esquema No. 3.1 se muestra cómo se ingresan los valores para realizar el cálculo de la energía de una red cristalina. En este caso, es el cálculo de energía de una vacancia. A continuación se describe cada una de las instrucciones.

OPTI. Optimización de la estructura (por ejemplo: minimización).

CONP. Presión constante.

PROP. Cálculo de propiedades. Ejemplo: la constante dieléctrica.

CELL. Parámetros de la celda (a,b,c) y ángulos (α,β,γ).

FRACIONAL. Posiciones atómicas (x,y,z), para cada átomo de la celda unitaria.

X CORE. Posiciones atómicas de elemento (x.y.z) y carga, correspondientes a la parte central del ión (Y/e^+).

X SHELL. Posiciones atómicas de elemento (x.y.z) y carga, correspondientes a la cáscara del ión (Y/e^+).

SPACE. Grupo espacial determinado. Ejemplo: 62 corresponde a Pmna.

ESPECIES. Átomo y carga (Y/e^+) ajeno a ingresar (CORE y SHELL)

VACA. Posición atómica de la vacancia (x.y.z), indica la extracción del átomo.

INTERSTITIAL. Átomo y posición (x,y,z), del átomo ajeno que ingresa.

CENTRE. Posición atómica de la presencia de vacancia (x+0.000001, y+0.000001,z+0.000001), posición de la presencia de vacancia

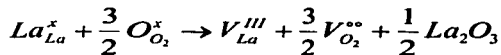
SIZE. Se refiere a las regiones de Mott-Littleton. (región I y región II).

BUCK. Potenciales de Buckingham. Como estos potenciales son de corto alcance, con el 12 indicamos que sólo se toma a una distancia menor a 12 Å. En el caso de ingresar un átomo, también de éste se señala.

SPRING. Se refiere a la polarizabilidad de los iones ($K/eV\text{Å}^2$). Átomos, valor. El cero indica que este valor será fijo.

7.2 Apéndice II

7.2.1 Cálculo de energía de defecto Schottky de La_2O_3



$$V_{\text{La}}^{\text{III}} = 43.33\text{eV}$$

$$V_{\text{O}_2}^{\circ\circ} = 19.28\text{eV}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3 = -130.53\text{eV}$$

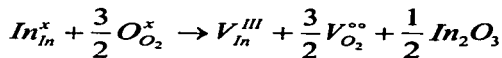
$$E = E_{V_{\text{La}}^{\text{III}}} + \frac{3}{2} E_{V_{\text{O}_2}^{\circ\circ}} + \frac{1}{2} E_{\text{La}_2\text{O}_3}$$

$$E = 43.33 + \frac{3}{2} 19.28 + \frac{1}{2} (-130.53) = 6.985\text{eV}$$

Este valor se divide por el número de defectos, en este caso 2.5 defectos.

$$E_{\text{def}} = \frac{6.985\text{eV}}{2.5\text{defectos}} = 2.794\text{eV / defecto}$$

7.2.2. Cálculo de energía de defecto Schottky de In_2O_3



$$V_{\text{In}}^{\text{III}} = 52.51\text{eV}$$

$$V_{\text{O}_2}^{\circ\circ} = 19.28\text{eV}$$

$$\text{In}_2\text{O}_3 = -142.55\text{eV}$$



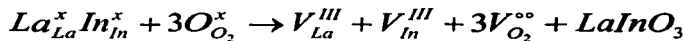
$$E = E_{V_{In}^{III}} + \frac{3}{2} E_{V_{O_2}^{\bullet\bullet}} + \frac{1}{2} E_{In_2O_3}$$

$$E = 52.51 + \frac{3}{2} 19.28 + \frac{1}{2} (-142.55) = 10.155 eV$$

Este valor se divide por el número de defectos, en este caso 2.5 defectos.

$$E_{def} = \frac{10.155 eV}{2.5 defectos} = 4.06 eV / defecto$$

7.2.3. Cálculo de energía de defecto Schottky de $LaInO_3$



$$V_{La}^{III} = 43.33 eV$$

$$V_{In}^{III} = 52.51 eV$$

$$V_{O_2}^{\bullet\bullet} = 19.28 eV$$

$$LaInO_3 = -134.99 eV$$

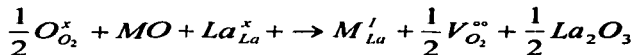
$$E = E_{V_{La}^{III}} + E_{V_{In}^{III}} + 3E_{V_{O_2}^{\bullet\bullet}} + E_{LaInO_3}$$

$$E = 43.33 + 52.51 + 3(19.28) + (-134.99) = 18.69 eV$$

$$E_{def} = \frac{18.69 eV}{5 defectos} = 3.74 eV / defectos$$

7.3 Apéndice III

7.3.1 Cálculo de energía de solución dopante para el lantano



$$SrO = -33.42eV$$

$$Sr'_{La} = 22.01 eV$$

$$V_{O_2}^{\circ\circ} = 19.28eV$$

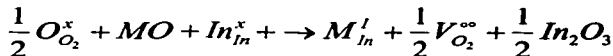
$$La_2O_3 = -130.53eV$$

$$E_{sol} = E_{Sr'_{La}} + \frac{1}{2}E_{V_{O_2}^{\circ\circ}} + \frac{1}{2}La_2O_3 - E_{SrO}$$

$$E_{sol} = 22.01 + \frac{1}{2}19.28 + \frac{1}{2}(-130.53) - (-33.42)$$

$$E_{sol} = -0.185eV$$

7.3.2 Cálculo de energía de solución dopante para el indio



$$SrO = -33.42eV$$

$$Sr'_{In} = 31.35eV$$

$$V_{O_2}^{\circ\circ} = 19.28eV$$

$$In_2O_3 = -142.55eV$$

$$E_{sol} = E_{SrLa} + \frac{1}{2}E_{V_{O_2}} + \frac{1}{2}La_2O_3 - E_{SrO}$$

$$E_{sol} = 31.35 + \frac{1}{2}19.28 + \frac{1}{2}(-142.55) - (-33.42)$$

$$E_{sol} = 3.135eV$$

7.3.3 Archivo de entrada de una sustitución de un compuesto alcalinoterreo al sitio de un lintano

OPTI	REGI	DEFE	CONP	COMP	PROP						
CELL											
5.8646	8.2584	5.7286	90	90	90	1	1	1	1	1	1
FRACTIONAL											
LA CORE	0.0393	0.2500	0.5090	3.25	0	0	0	0	0	0	0
LA SHELL	0.0393	0.2500	0.5090	-0.25	0	0	0	0	0	0	0
IN CORE	0.0000	0.0000	0.0000	9.1	0	0	0	0	0	0	0
IN SHELL	0.0000	0.0000	0.0000	-6.1	0	0	0	0	0	0	0
O1 CORE	0.9483	0.2500	0.1105	0.2389	0	0	0	0	0	0	0
O1 SHELL	0.9483	0.2500	0.1105	-2.2389	0	0	0	0	0	0	0
O2 CORE	0.2988	0.4422	0.8016	0.2389	0	0	0	0	0	0	0
O2 SHELL	0.2988	0.4422	0.8016	-2.2389	0	0	0	0	0	0	0
SPACE											
62											
SPECIES											
Sr CORE	0.67										
Sr SHELL	1.33										
VACA	0.039329	0.2500	0.508991								
INTERSTITIAL	Sr	0.039329	0.2500	0.508991							
SIZE	7.5	15									
CENTRE	0.0393291	0.250001	0.508991								
BUCK											
O1 SHEL	LA SHEL	1545.21	0.3590	0.00	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O2 SHEL	LA SHEL	1545.21	0.3590	0.00	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O1 SHEL	IN SHEL	1495.65	0.331	4.325	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O2 SHEL	IN SHEL	1495.65	0.331	4.325	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O1 SHEL	O1 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O1 SHEL	O2 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O2 SHEL	O2 SHEL	22764.3	0.149	43.0	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O1 SHEL	Sr SHEL	1400	0.3500	0.0	0	12	0	0	0	0	0
BUCK											
O2 SHEL	Sr SHEL	1400	0.3500	0.0	0	12	0	0	0	0	0
SPRING											
LA 145 0											
SPRING											
IN 1680 0											
SPRING											
O1 42 0											
SPRING											
O2 42 0											
SPRING											
Sr 21.53 0											

**TESIS CON
PALLA DE ORIGEN**

7.4 Apéndice IV

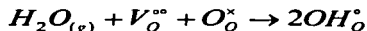
7.4.1 Cálculo de la trayectoria seguida de un oxígeno a la vacancia

La forma de calcular las posiciones atómicas del átomo de oxígeno, tomadas dentro de la trayectoria seguida en la migración de oxígeno, es la siguiente:

- 1) Localización de los 3 puntos (indio, oxígeno y vacancia). La posición de cada uno de ellos se obtiene con ayuda de Carine.
- 2) Suponiendo que la trayectoria seguida por el oxígeno es una línea recta. Con estos tres puntos se conoce la distancia entre ellos, por medio del Teorema de Pitágoras. Con Carine se corroboran estos resultados.
- 3) Con la fórmula para obtener la ordenada de una recta, $y=mx+b$, se van determinando los valores de las posiciones. Se considera que 0.05Å es suficiente para describir el movimiento.
- 4) En este caso es fácil, ya que los átomos escogidos en este trabajo para representarlo son: Indio, O2 y vacancia localizada en el sitio de un O2. Estos tres átomos se encuentran en un mismo plano, por lo que en el eje z no se considera desplazamiento alguno.

7.5 Apéndice V

7.5.1 Cálculo de Incorporación de Agua



$$E_{OH_O^{\circ}} = 15.34eV$$

$$E_{V_O^{\circ}} = 19.44eV$$

$$E_{PT} = 11.77eV$$

$$E_{H_2O} = 2E_{OH_O^{\circ}} - E_{V_O^{\circ}} - E_{PT}$$

$$E_{H_2O} = 2(15.34) - 19.44 - 11.77$$

$$E_{H_2O} = -0.53eV$$

8.1 Referencias

- ¹ Supramaniam Srinivasan, FUEL CELLS: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Energy Environ.*, (1999), 24: 281-328
- ² Roger Jacobson, Fuel Cells Energy Advances at DRI (Desert Research Institute), 2nd Annual Lake Tahoe Fuel Cell Conference www.dri.edu/Projects/Energy/Fuelcells.html
- ³ Roger Jacobson, Energy Research and Development at DRI: Important for U.S. and the World; www.dri.edu/Projects/Energy/DRIenergy.html
- ⁴ John W. Holmes, Fuel choice for fuel cell powered vehicles, Exxon Corporation, October 5, (1999)
- ⁵ Don Prohaska, The birth of the fuel cell, Boston/USA; European Fuel Cell Forum, August 13, (2001)
- ⁶ Kudo Tetsuichi and Fueki Kazuo, *Solids State Ionics*, Ed. Kodansha, Japón (1990)
- ⁷ L. Smart and E. Moore, *Química del estado sólido una introducción*, Addison-Wesley Iberoamericana, Mex (1995)
- ⁸ N. N. Greenwood, *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*, Editorial Alhambra, S.A., (1970)
- ⁹ James E. Huheey, *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*, Editorial Harla, (1978)
- ¹⁰ R.J. Borg and G.J. Dienes, *The Physical Chemistry of Solids*, United Kingdom Edition Publiised, (1991)
- ¹¹ Mark T. Weller, *Inorganic Material Chemistry*, Oxford Science Publications, (1994)
- ¹² A.K. Cheetham and Peter Day, *Solid State Chemistry: techniques*, Edited by Clarendon Press Oxford
- ¹³ M. A. Peña and J. L. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Instituto de Catálisis y Petroquímica, American Chemical Society, (2001) 1981-2017
- ¹⁴ E. Ruiz Trejo, M.S. Islam, J.A. Kilner, Atomistic simulation of defects and ion migration in LaYO₃, *Solid State Ionics* 123, (1999) 121-129
- ¹⁵ H.K. Müller-Buschbaum, *Chr. Teske, Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, (1968) 151-152
- ¹⁶ A.M. Müller-Buschbaum, P.H. Graebner, *Zur Kristallstruktur von LaErO₃ und LaLuO₃*, *Z. Anorg. Allg. Chemie* 386, (1971) 158-162
- ¹⁷ R.W. Grimes, The effect of ion size on solution mechanism and defect cluster geometry, Department of Materials, Imperial College, (1997) 1204-1210.
- ¹⁸ G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, Potential models for ionic oxides, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.* 18, (1985) 1149-1161
- ¹⁹ D. Illet and M.S. Islam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3833-3839, (1993)
- ²⁰ C.A. Fischer, M.S. Islam and R.J. Brook, Computer Simulation investigation of Brownmillerite-structured BaZn₂O₅, *Journal of Solid State Chemistry* 128, (1997) 137-141.
- ²¹ S.E. Hill and A.N. Cormack, Atomistic simulation of ionic conductivity doped Barium Cerate, New York State College of Ceramics at Alfred University
- ²² M. Cherry, M.S. Islam, and C.R.A. Catlow, Oxygen ion Migration in Perovskite-Type Oxides, *Journal of solid state chemistry* 118, (1995) 125-132
- ²³ P. A. Cox, *Transition Metal Oxides. An Introduction to their electronic structure and properties*, Clarendon Press, Oxford (1992)

- ²⁴ G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, Potential models for ionic oxides, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.* 18, (1985) 1149-1161
- ²⁵ M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 99, (1995) 557.
- ²⁶ R.S. Roth, Classification of perovskite and other ABO₃-type compounds, *J. Res. Natl. Bureau Standards* 58, (1957) 75-88
- ²⁷ H. He, X. Huang, L. Chen, Sr-doped LaInO₃ and its possible applications in a single layer SOFC, *Solid State Ionics* 130, (2000) 183-193
- ²⁸ H. He, X. Huang, L. Chen, The effects of dopant valence on the structure and electrical conductivity of LaInO₃, *Electrochim. Acta* 46, (2001) 2871-2877
- ²⁹ V. Thangadurai, W. Weppner, Synthesis and electrical properties of K- and Pr-substituted LaGaO₃ and LaInO₃ perovskite, *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001) A1294-A1301.
- ³¹ M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates, Dopant substitution and ion migration in the LaGaO₃-based oxygen ion conductor, *J. Phys. Chem B* 102, (1998) 3099-3104.
- ³² E. Ruiz Trejo, G. Tavizón, A. Arroyo-Landeros, Structure point defects and ion migration in LaInO₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids (en arbitraje)*.
- ³³ *CaRIne Crystallography* 3.1, 1989-1999. C. Boudias & D. Monceau.
- ³⁴ K. Nomura, S. Tanase, Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})Mn_{1-x}O_{3-δ} (Mn=Al, Ga, Sc, In and Lu) perovskite, *Solid State Ionics* 98, (1997) 229-236

8.2 Lecturas adicionales

1. C. R. A. Catlow, Oxygen incorporation in the alkaline earth fluorides, *J. Phys. Chem.* (1997), Vol 38, 1131-1136
2. Man Feng and John B. Goodenough, Perovskite as oxide-ion electrolytes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 369*, (1995), Materials research society, 343-348
3. Man Feng and John B. Goodenough, Improved oxide ion electrolytes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 369*, (1995), Materials research society, 333-342
4. R. R. Arons, Magnetic studies of the Ba-Tb-In-oxide, a new proton conductor with the simple perovskite-like structure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181, (1998) 869-870
5. M. S. Khan and M. S. Islam, Dopant Substitution and Ion migration in the LaGaO₃-Based oxygen ion conductor, *J. Phys. Chem. B* (1998), 102, 3099-3104
6. W. Münch, G. Seifert, A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃, *Solid State Ionics* 97 (1997), 39-44
7. A. Das and R. Suryanarayanan, Orthorhombic to tetragonal transition and appearance of superconductivity in Nd_{0.7}Pr_{0.3}Ba₂-kSrCu₃O_{6+z}, *Materials Search Bulletin*, Vol. 30 (1995) 1363-1370
8. M. S. Islam, M. Cherry and L. J. Winch, Defect chemistry of LaBO₃ (B = Al, Mn or Co) perovskite-type oxides, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1996), 93 (3), 479-482.

**TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION**