



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**Determinación de rutas de migración iónica en el  
sistema  $YAlO_3$  con estructura perovskita por  
medio de simulaciones atomísticas**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

RUBÉN OMAR MIRANDA ROSALES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022



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. Gustavo Tavizón Alvarado  
**Vocal:** Prof. José Francisco Gómez García  
**Secretario:** Prof. Edgar Jesús Borja Arco  
**1er. Suplente:** Prof. María Kenia Zamora Rosete  
**2do. Suplente:** Prof. Ana Sofía Varela Gasque

**Sitio donde se realizó el tema:**

**Departamento de Física y Química Teórica**

**Laboratorio F-233**

**Facultad de Química, UNAM.**

**Asesor:**

---

**Dr. José Francisco Gómez García**

**Sustentante:**

---

**Rubén Omar Miranda Rosales**

Se le agradece a la DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a partir del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), proyecto IA208421; así como a los profesores que forman parte del jurado.

# Índice general

<b>1. Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>2</b>
2.1. Planteamiento del problema . . . . .	2
2.2. Hipótesis . . . . .	3
2.3. Objetivos . . . . .	3
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>4</b>
3.1. Celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	4
3.1.1. Cátodo . . . . .	8
3.1.2. Ánodo . . . . .	9
3.1.3. Electrolito . . . . .	10
3.2. Sólidos y su estructura cristalina . . . . .	11
3.2.1. Estructura y red cristalina . . . . .	11
3.2.2. Estructura tipo perovskita . . . . .	17
3.2.3. Perovskitas inclinadas: Notación de Glazer . . . . .	20
3.2.4. Perovskita $YAIO_3$ . . . . .	23
3.3. Defectos cristalinos . . . . .	26
3.3.1. Asociación de defectos puntuales y notación de Kröger-Vink . . . . .	26
3.3.2. Dopaje Aliovalente . . . . .	29
3.4. Conductividad y transporte de masa en sólidos iónicos . . . . .	31
3.4.1. Primera ley de Fick . . . . .	31
3.4.2. Mecanismos de difusión . . . . .	34
3.5. Simulaciones atomísticas . . . . .	36
3.5.1. Interacciones interatómicas . . . . .	37

3.5.2. Optimización de la estructura . . . . .	40
3.5.3. Cálculo de defectos puntuales . . . . .	41
<b>4. Procedimiento</b>	<b>44</b>
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>51</b>
5.1. Optimización de la celda unitaria . . . . .	51
5.2. Cálculo de defectos puntuales y energías de formación de defectos . . . . .	55
5.2.1. Determinación de los radios óptimos de Mott-Littleton . . . . .	55
5.2.2. Energías de formación de defectos . . . . .	62
5.3. Rutas y cálculo de la energía de migración iónica . . . . .	64
5.3.1. Migración de $Y^{3+}$ . . . . .	65
5.3.2. Migración de $Al^{3+}$ . . . . .	68
5.3.3. Migración de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	74
5.3.4. Migraciones intersticiales de $O^{2-}$ . . . . .	80
5.3.5. Migraciones intersticio-vacancia de $O^{2-}$ . . . . .	83
5.4. Dopaje aliovalente . . . . .	85
5.4.1. Método de defecto puntual . . . . .	87
5.4.2. Método de supercelda . . . . .	90
<b>6. Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>A. Defectos cristalinos</b>	<b>103</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>106</b>

# Índice de figuras

3.1. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido planar. . . . .	5
3.2. Esquema de las uniones de triple fase (TPB). . . . .	6
3.3. Bosquejo del cambio en la diferencia de potencial de salida de una SOFC a 800 °C. . . . .	7
3.4. Visualización de la relación entre las distancias y ángulos de red. . . . .	11
3.5. Paralelepípedo asociado a una celda unitaria. . . . .	12
3.6. Arreglos cristalinos dependiendo del centrado de los átomos estructurales. . . . .	13
3.7. Operación de rotación. . . . .	14
3.8. Operación de reflexión. . . . .	15
3.9. Operación de centro de inversión. . . . .	15
3.10. Poliedros de coordinación presentes en la estructura perovskita simple con fórmula $ABO_3$ . . . . .	18
3.11. Efecto Jahn-Teller. . . . .	19
3.12. Celda unitaria de la perovskita $GdFeO_3$ con octaedros inclinados. . . . .	21
3.13. Rotación de octaedros $BO_6$ en una perovskita distorsionada sobre un eje. . . . .	21
3.14. Rotación de octaedros $BO_6$ entre planos adyacentes. . . . .	22
3.15. Hueco entre cationes y radio crítico en una perovskita. . . . .	23
3.16. Representación del acomodo de los cationes A y B en perovskitas cúbicas e inclinadas. . . . .	23
3.17. Celda unitaria de la perovskita $YAlO_3$ . . . . .	25
3.18. Poliedros de coordinación de los cationes $Al^{3+}$ e $Y^{3+}$ en YAP. . . . .	26
3.19. Defectos Schottky y Frenkel en una red cristalina. . . . .	27
3.20. Perfil energético de la migración intersticial de un átomo de un sitio 1 a 2. . . . .	32

3.21. Esquema de la difusión de vacancias en un cristal. . . . .	35
3.22. Esquema de la difusión intersticial en un cristal. . . . .	35
3.23. Esquema de la difusión intersticio-vacancia en un cristal. . . . .	36
3.24. Representación de la polarización de un ion mediante el modelo de capas.	39
3.25. Representación de las regiones de Mott-Littleton para el cálculo de defectos.	42
4.1. Esquema para el cálculo de migraciones . . . . .	47
5.1. Celda unitaria de la estructura reportada de YAP y el ángulo entre los poliedros $AlO_6$ . . . . .	53
5.2. Celda unitaria de la estructura optimizada con los potenciales reportados, con un ángulo entre los poliedros $AlO_6$ de $179.99^\circ$ . . . . .	54
5.3. Celda unitaria de la estructura optimizada con los potenciales ajustados, con un ángulo entre los poliedros $AlO_6$ de $154.37^\circ$ . . . . .	54
5.4. Comportamiento de la energía de una vacancia de $O_1$ respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML. . . . .	56
5.5. Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de $O_1$ respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML. . . . .	57
5.6. Número de iones contenidos en la región 1 para la determinación de los radios del método ML para una vacancia de $O_1$ . . . . .	57
5.7. Comportamiento de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML. . . . .	58
5.8. Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML. . . . .	59
5.9. Número de iones contenidos en la región 1 para la determinación de los radios del método ML para una vacancia de Y. . . . .	59
5.10. Comportamiento de la energía de una vacancia de $O_1$ respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML. . . . .	61
5.11. Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de $O_1$ respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML. . . . .	61
5.12. Comportamiento de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML. . . . .	62



5.13. Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML. . . . .	62
5.14. Ruta de la migración 1 de vacancias de $Y^{3+}$ . . . . .	66
5.15. Perfil energético de la migración 1 de vacancias de $Y^{3+}$ determinada con radios ML-14-30. . . . .	66
5.16. Ruta de la migración 2 de vacancias de Y. . . . .	67
5.17. Ruta de la migración 3 de vacancias de $Y^{3+}$ . . . . .	67
5.18. Perfil energético para las migraciones de vacancias 2 y 3 de $Y^{3+}$ : energía de migración de 4.282 eV, distancia de 3.714 Å, ML-14-30. . . . .	68
5.19. Visualización de la posición inicial, Al <sub>1</sub> , y final, Al <sub>2</sub> de las rutas de migración de vacancias de Al propuestas. . . . .	69
5.20. Ruta de migración 1 de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	70
5.21. Perfil energético de la migración 1 de vacancias de $Al^{3+}$ : energía de migración de 9.602 eV, distancia de 4.282 Å, ML-14-30. . . . .	70
5.22. Ruta de migración 2 de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	71
5.23. Perfil energético de la migración 2 de vacancias de $Al^{3+}$ : energía de migración de 12.537 eV, distancia de 4.607 Å, ML-12-24. . . . .	71
5.24. Ruta de migración 3 de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	72
5.25. Perfil energético de la migración 3 de vacancias de $Al^{3+}$ : energía de migración de 15.810 eV, distancia de 5.066 Å, ML-12-24. . . . .	72
5.26. Ruta de migración 4 de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	73
5.27. Perfil energético de la migración 4 de vacancias de $Al^{3+}$ : energía de migración de 11.191 eV, distancia de 4.699 Å, ML-12-24. . . . .	73
5.28. Ruta de migración 1 de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	74
5.29. Perfil energético de la migración 1 de vacancias de $O^{2-}$ : energía de migración de 1.285 eV, distancia de 2.709 Å, ML-14-30. . . . .	75
5.30. Ruta de migración 2 de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	75
5.31. Perfil energético de la migración 2 de vacancias de $O^{2-}$ : energía de migración de 1.495 eV, distancia de 2.729 Å, ML-14-30. . . . .	76
5.32. Ruta de migración 3 de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	76
5.33. Perfil energético de la migración 3 de vacancias de $O^{2-}$ : energía de migración de 1.207 eV, distancia de 2.671 Å, ML-14-30. . . . .	77

5.34. Ruta de migración 4 de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	77
5.35. Perfil energético de la migración 4 de vacancias de $O^{2-}$ : energía de migración de $1.090 eV$ , distancia de $2.647 \text{ \AA}$ , ML-14-30. . . . .	78
5.36. Representación gráfica de las referencias planteadas para la determinación del radio crítico efectivo en la migración de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	78
5.37. Determinación del radio crítico de la migración 1 de vacancias de $O^{2-}$ utilizando como referencias al catión $Al^{3+}$ y al punto medio entre los cationes $Y^{3+}$ : ML-14-30. . . . .	79
5.38. Determinación del radio crítico de la migración 2 de vacancias de $O^{2-}$ utilizando como referencias al catión $Al^{3+}$ y al punto medio entre los cationes $Y^{3+}$ : ML-12-24. . . . .	79
5.39. Determinación del radio crítico de la migración 3 de vacancias de $O^{2-}$ utilizando como referencias al catión $Al^{3+}$ y al punto medio entre los cationes $Y^{3+}$ : ML-12-24. . . . .	80
5.40. Determinación del radio crítico de la migración 4 de vacancias de $O^{2-}$ utilizando como referencias al catión $Al^{3+}$ y al punto medio entre los cationes $Y^{3+}$ : ML-12-24. . . . .	80
5.41. Ruta de migración intersticial 1 $O^{2-}$ . . . . .	81
5.42. Perfil energético de la migración intersticial 1 de $O^{2-}$ : energía de migración de $1.023 eV$ , distancia de $2.351 \text{ \AA}$ , ML-14-30. . . . .	81
5.43. Ruta de migración intersticial 2 $O^{2-}$ . . . . .	82
5.44. Perfil energético de la migración intersticial 2 de $O^{2-}$ : energía de migración de $1.617 eV$ , distancia de $5.406 \text{ \AA}$ , ML-14-30. . . . .	82
5.45. Ruta de migración intersticio-vacancia 1 de $O^{2-}$ . . . . .	83
5.46. Perfil energético de la migración intersticio-vacancia 1 de $O^{2-}$ : energía de migración de $7.929 eV$ , distancia de $1.903 \text{ \AA}$ , ML-14-30. . . . .	84
5.47. Ruta de migración intersticio-vacancia 2 de $O^{2-}$ . . . . .	84
5.48. Perfil energético de la migración intersticio-vacancia 2 de $O^{2-}$ : energía de migración de $9.266 eV$ , distancia de $2.142 \text{ \AA}$ , ML-14-30. . . . .	85
5.49. Tendencia de la energía de dopaje de $M^{2+}$ para la sustitución en sitios de Y respecto al volumen de celda determinada por el método de supercelda.	99
A.1. Visualización de los defectos intersticiales de cationes en la estructura YAP.	104

A.2. Visualización de los defectos intersticiales de cationes en la estructura YAP.105

# Índice de tablas

3.1. Los sistemas cristalinos y sus redes permitidas. . . . .	13
3.2. Posiciones equivalentes del grupo espacial $P4_2/nmc$ . . . . .	16
3.3. Parámetros de red del compuesto $YAIO_3$ con estructura perovskita. . . . .	24
3.4. Posiciones atómicas de $YAIO_3$ con estructura perovskita. . . . .	25
4.1. Parámetros de Buckingham usados para la optimización de la estructura cristalina del $YAIO_3$ . . . . .	45
4.2. Parámetros de Buckingham para las interacciones Dopante-O. . . . .	48
5.1. Comparación de los potenciales de Buckingham utilizados para modelar a la estructura del $YAIO_3$ . . . . .	51
5.2. Comparación entre parámetros de red y coordenadas atómicas para para la celda unitaria reportada y las celdas optimizadas utilizando los potenciales reportados y ajustados. . . . .	52
5.3. Diferencia entre los parámetros de red y posiciones atómicas entre las celdas optimizadas utilizando los potenciales reportados y ajustados, y la celda unitaria reportada. . . . .	53
5.4. Energía de red cristalina para el compuesto $YAIO_3$ simulado con los potenciales de Buckingham ajustados. . . . .	55
5.5. Posiciones atómicas de las vacancias calculadas para la determinación de los radios de ML. . . . .	55
5.6. Determinación del radio región 1 para la vacancia de $O_1$ . . . . .	56
5.7. Determinación del radio región 1 para la vacancia de Y. . . . .	58
5.8. Determinación del radio región 2a. . . . .	60

5.9. Posiciones atómicas de los defectos puntuales vacancias e intersticios utilizados para determinar la energía de formación de defectos. . . . .	63
5.10. Energía de defectos intersticiales y vacancias en la estructura YAP. . . . .	63
5.11. Energía de formación de defectos Schottky y Frenkel por número de defectos puntuales involucrados en YAP. . . . .	63
5.12. Posiciones de las vacancias de $Y^{3+}$ utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de $Y^{3+}$ . . . . .	65
5.13. Posiciones de las vacancias de $Al^{3+}$ utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	68
5.14. Posiciones de las caras de los octaedros $AlO_6$ que definen a las rutas de migración de vacancias de $Al^{3+}$ . . . . .	69
5.15. Posiciones de las vacancias de $O^{2-}$ utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de $O^{2-}$ . . . . .	74
5.16. Radios críticos y energías de migración para los puntos de menor energía respecto al punto medio entre Y y respecto al Al. . . . .	78
5.17. Posiciones de los defectos intersticiales que definen las rutas de migración de intersticios de $O^{2-}$ . . . . .	81
5.18. Posiciones de los defectos vacantes e intersticiales que definen las rutas de migración de intersticio-vacancia de $O^{2-}$ . . . . .	83
5.19. Parámetros y energía de red de las estructuras optimizadas para los óxidos de dopante. . . . .	87
5.20. Posiciones atómicas donde se realizaron el cálculo de intercambio iónico.	87
5.21. Energía de defecto de intercambio catiónico dopante- $Y^{3+}$ y $Al^{3+}$ en YAP. . .	88
5.22. Energías de dopaje aliovalente calculadas para el sistema YAP utilizando el método M-L. . . . .	89
5.23. Radios iónicos de las especies catiónicas involucradas en el dopaje con valencia 2+. . . . .	89
5.24. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 1x1x1.	92
5.25. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con $Ca^{2+}$ . . . . .	92
5.26. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con $Mg^{2+}$ . . . . .	93

5.27. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con Zn <sup>2+</sup> . . . . .	93
5.28. Energías de red para las fórmulas mínimas de los compuestos dopados determinadas por el método de supercelda. . . . .	93
5.29. Energías de sustitución determinadas por el método de supercelda 1x1x1. . . . .	94
5.30. Energías de dopaje determinadas por el método de supercelda 1x1x1. . . . .	94
5.31. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 1x1x2. . . . .	95
5.32. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con Ca <sup>2+</sup> . . . . .	95
5.33. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con Mg <sup>2+</sup> . . . . .	96
5.34. Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con Zn <sup>2+</sup> . . . . .	96
5.35. Energías de sustitución determinadas por el método de supercelda 1x1x2. . . . .	96
5.36. Energías de dopaje determinadas por el método de supercelda 1x1x2. . . . .	96
5.37. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 2x1x2. . . . .	97
5.38. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 2x2x2. . . . .	97
5.39. Energías de red para las fórmulas mínimas de las superceldas 2x1x2. . . . .	98
5.40. Energías de red para las fórmulas mínimas de las superceldas 2x2x2. . . . .	98
5.41. Energías de sustitución de las superceldas 2x1x2 y 2x2x2. . . . .	98
5.42. Energías de dopaje determinadas para las superceldas 2x1x2 y 2x2x2. . . . .	99
A.1. Coordenadas atómicas de los defectos intersticiales para los cationes Y <sup>3+</sup> y Al <sup>3+</sup> calculados en la estructura YAP. . . . .	103
A.2. Coordenadas atómicas de los defectos intersticiales calculados para el ion O <sup>2-</sup> en la estructura YAP. . . . .	104

# 1. Resumen

Se realizó un estudio teórico para determinar la energía de migración de los iones en el compuesto  $YAlO_3$  con estructura perovskita mediante simulaciones atomísticas utilizando potenciales clásicos, donde se realizó una optimización de la celda cristalina para determinar la energía de red y conocer los parámetros estructurales que permiten modelar al sistema iónico.

Para identificar que un compuesto es un posible electrolito sólido con aplicación en una celda de combustible de óxido sólido, el ion que debe presentar la menor energía de migración es el  $O^{2-}$ ; para conocer que el compuesto  $YAlO_3$  tiene aplicación como electrolito, se utilizó el método de Mott-Littleton para calcular la energía de formación de defectos puntuales y tipo de defectos, donde los defectos tipo Frenkel de O ( $O_1$  y  $O_2$ ), presentan las menores energías de formación,  $4.862 eV$  y  $4.841 eV$ ; conociendo que los defectos Frenkel de O predominan en el sistema, fue posible plantear rutas de migración para la especie  $O^{2-}$  y se determinó que las rutas de difusión de vacancias por los octaedros  $AlO_6$  son las responsables de la conducción iónica del sistema por tener las menores energías de migración, siendo que la ruta lineal a través de una arista de los octaedros tiene una energía de  $1.090 eV$ , pero al modificar el punto de máxima energía con referencia al Al central del octaedro, el valor de la energía bajó a  $0.652 eV$ .

Conociendo que las migraciones de vacancias de O son el mecanismo de difusión con las menores energías de migración, se determinó la energía de dopaje aliovalente mediante los métodos de defecto puntual y supercelda con el propósito de sustituir a los cationes  $Y^{3+}$  por cationes de menor número de oxidación, y generar vacancias de O de forma extrínseca al material; se determinó que entre las especies  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Na^+$ , la que presenta la menor energía de dopaje es el  $Ca^{2+}$ , teniendo los valores de  $46.727 eV$  y  $46.713 eV$ , que corresponde a generar vacancias de  $O_1$  y  $O_2$  respectivamente.

## 2. Introducción

### 2.1. Planteamiento del problema

El estudio y desarrollo de dispositivos de transformación energética, como los son las celdas de combustible de óxido sólido, es muy importante para reemplazar a las energías fósiles y reducir los gases de efecto invernadero; sin embargo, las celdas de combustible requieren del mejoramiento de sus componentes para optimizar las condiciones de operación de estos dispositivos, como lo es su electrolito sólido, el cual consiste en un material cristalino que permite la conducción iónica dentro de la celda. La conducción iónica es una propiedad que depende de la facilidad en que un ion pueda moverse en el medio, por lo que conocer las posibles rutas que se presentan en un material cristalino, como es el caso de una perovskita distorsionada, la cual tiene múltiples direcciones por las que se pueden mover los iones, podría ayudar a determinar la energía de migración, y con esto identificar a la especie portadora de carga que domina el proceso de conducción iónica en el sistema, así como las rutas de migración por las que esa especie puede moverse con mayor facilidad.

Las herramientas computacionales son de gran ayuda para predecir y estudiar el comportamiento de las propiedades de un sistema, como es el caso del compuesto  $YAlO_3$ , por lo que se propone estudiar las rutas de migración del compuesto mediante simulaciones atomísticas para identificar al ion responsable de la conducción iónica y sus rutas de migración favorables.



## 2.2. Hipótesis

Si el compuesto  $YAIO_3$  con estructura perovskita es conductor de iones  $O^{2-}$ , entonces la energía de migración de estos iones es la menor entre los iones que conforman a la estructura cristalina.

## 2.3. Objetivos

### General:

- Determinar el ion responsable de la conducción iónica en el compuesto  $YAIO_3$ .

### Particulares:

- Identificar los potenciales adecuados de interacción iónica que modelen de manera adecuada a la estructura cristalina de la perovskita  $YAIO_3$  y que permitan calcular la energía de red del compuesto.
- Determinar los radios óptimos de las regiones 1 y 2a del modelo de Mott-Littleton para calcular defectos en la estructura cristalina.
- Calcular la energía de defectos puntuales y defectos asociados en la estructura y determinar el defecto cristalino predominante.
- Plantear las rutas de migración iónica de  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $O^{2-}$  y determinar las energías de migración para identificar al portador de carga responsable de la conducción iónica en el sistema.
- Determinar la energía de dopaje para especies que generen vacancias del portador de carga utilizando los métodos de defecto puntual y supercelda.

## 3. Marco Teórico

La importancia del desarrollo de nuevas fuentes de energía y dispositivos para su transformación radica en la reducción del uso de combustibles fósiles y en aumentar la eficiencia de conversión energética; una opción es el desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

### 3.1. Celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos de transformación energética de bajo impacto al ambiente debido a la naturaleza de su transformación energética que se basa en el aprovechamiento de la energía química de la oxidación de un gas combustible, para obtener energía eléctrica. Tienen algunas ventajas frente a otros sistemas de generación energética, como lo son en la alta densidad energética, alta eficiencia de conversión energética que van por arriba del 50 % para la generación de energía eléctrica y entre 70 % a 90 % en la transformación neta incluyendo la energía térmica; otra ventaja importante son sus bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> (Ivers-Tiffée *et al.*, 2001; Pihlatie, 2010; Taroco *et al.*, 2011).

Las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito, conectores y materiales de sello.

Las SOFC convencionales operan a altas temperaturas, desde 800 °C hasta 1000 °C, por lo que hay un interés muy importante en reducir la temperatura de operación entre 600 °C y 800 °C; la gran dificultad de lograr una operación a temperaturas intermedias, es que el desempeño disminuye abruptamente al bajar la temperatura de operación, debido a la disminución de la conducción iónica del electrolito, y al aumento de la

polarización eléctrica del cátodo. Las soluciones que se proponen para reducir las temperaturas de funcionamiento de las SOFC son estudiar y desarrollar nuevos compuestos que hagan la función de electrolitos o cátodos; otra forma de desarrollo es mediante la disminución del espesor del electrolito.

Estos dispositivos pueden presentar un arreglo planar o un arreglo tubular, las características generales de los componentes principales son iguales, sólo difieren en el diseño de la celda, los interconectores y el flujo de los gases; en la figura 3.1 se muestra un esquema de una SOFC planar, donde los electrodos son electrocatalizadores de óxidos conductores mixtos que permiten las semireacciones por medio de sus poros.

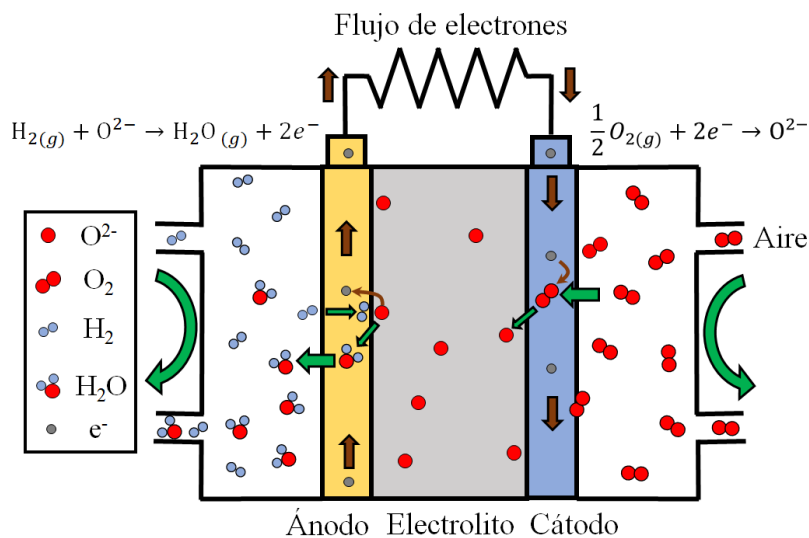
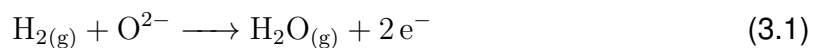


Figura 3.1: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido planar.

Observando la figura 3.1, las flechas indican los procesos de transferencia de masa y de electrones haciendo posible explicar las reacciones de óxido-reducción que permiten la transformación energética, estas reacciones ocurren en los compartimientos de los electrodos, los cuales están conectados por un circuito; la reacción general se realiza entre un gas oxidante, en este caso  $O_2$ , y un gas combustible,  $H_2$ .

En el compartimiento del ánodo, el gas  $H_2$  es oxidado debido a la presencia de iones óxido que provienen del proceso de reducción del gas oxidante, formando vapor de agua ( $H_2O$ ), tal como se muestra en la semireacción de la ecuación 3.1.



Los electrones fluyen a través del circuito eléctrico y son dirigidos al compartimiento del cátodo. En el compartimiento del cátodo, el gas  $O_2$  reacciona con los electrones, reduciéndose para formar iones  $O^{2-}$ , como se muestra en la semireacción, ecuación 3.2



el componente que transporta a los iones óxido de un compartimiento a otro es el electrolito sólido.

Se piensa que las reacciones electroquímicas que ocurren en una SOFC se llevan a cabo en las “uniones de tres fases” (TPB), las cuales se definen como los sitios donde los conductores iónicos, electrónicos y fases gaseosas están en contacto (Taroco *et al.*, 2011); esto quiere decir que son las zonas de contacto entre el electrolito sólido, uno de los electrodos y el gas que se encuentra en el compartimiento. En la figura 3.2 se muestra la representación de las TPB posibles en una SOFC; la primer TPB corresponde a la unión entre el cátodo, el electrolito y la presencia de una molécula de  $O_2$ , la segunda TPB se da entre el electrolito, el ánodo y una molécula de  $H_2$ , sin embargo, también debe estar presente la especie  $O^{2-}$  en el electrolito.

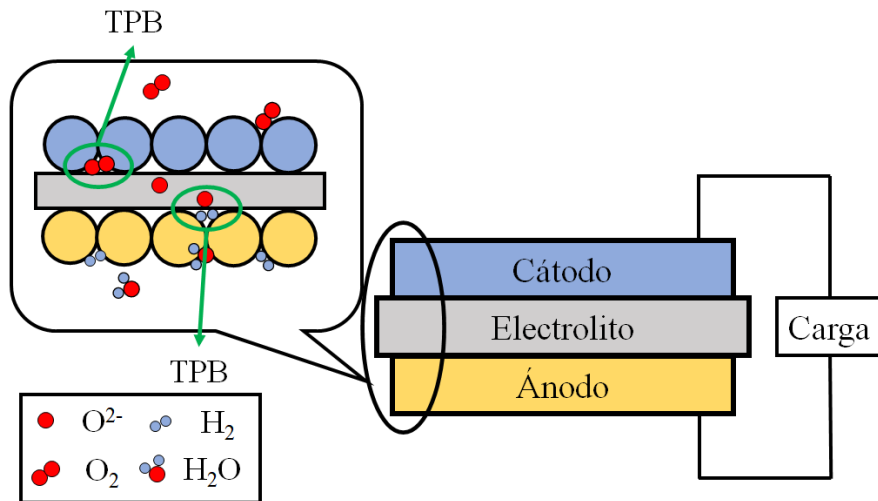


Figura 3.2: Esquema de las uniones de triple fase (TPB).

El potencial de celda ideal ( $E^\circ$ ) a circuito abierto (OCP) es cercano a 1.01 V a 800 °C, según lo calculado por la ecuación de Nernst con hidrógeno puro en el ánodo y oxígeno puro en el cátodo (Taroco *et al.*, 2011). En condiciones de operación, la diferencia de potencial de salida ( $V$ ) es dada por la ecuación 3.3, siendo que  $I$  es la corriente que pasa a través de la celda y  $R$  es la resistencia de la celda y el término  $IR$  representa

a las pérdidas causadas por la resistencia eléctrica de la celda; las contribuciones a la pérdida de potencial por los electrodos se representan por  $\eta_c$  y  $\eta_a$ , donde  $\eta_c$  es la pérdida por polarización del cátodo y  $\eta_a$  la pérdida por polarización del ánodo.

$$V = E^\circ - IR - \eta_c - \eta_a \quad (3.3)$$

El término de polarización de los electrodos significa una pérdida de potencial o un sobrepotencial, y es una medida de la densidad de corriente, la cual se divide en tres componentes: polarización óhmica o pérdida óhmica (ohmic polarisation), concentración de polarización (concentration polarisation) y activación de polarización (activation polarisation). La polarización óhmica de los electrodos se encuentra englobado en el término  $IR$  de la ecuación 3.3, por lo que corresponde a la pérdida debido a la resistencia de los electrodos; la concentración de la polarización corresponde a la disminución de la difusión y transporte de los gases involucrados en la reacción de la celda ( $H_2$  y  $H_2O$  en el ánodo,  $O_2$  en el cátodo); y activación de la polarización, corresponde a la disminución de la velocidad de transferencia electrónica en las semireacciones de oxidación y reducción de la celda Singhal y Kendall (2003). En la figura 3.3 se muestra el bosquejo de cómo disminuye la diferencia de potencial de salida debido a la polarización de los electrodos, este esbozo es una adaptación del esquema presentado por Sun (Sun y Stimming, 2007).

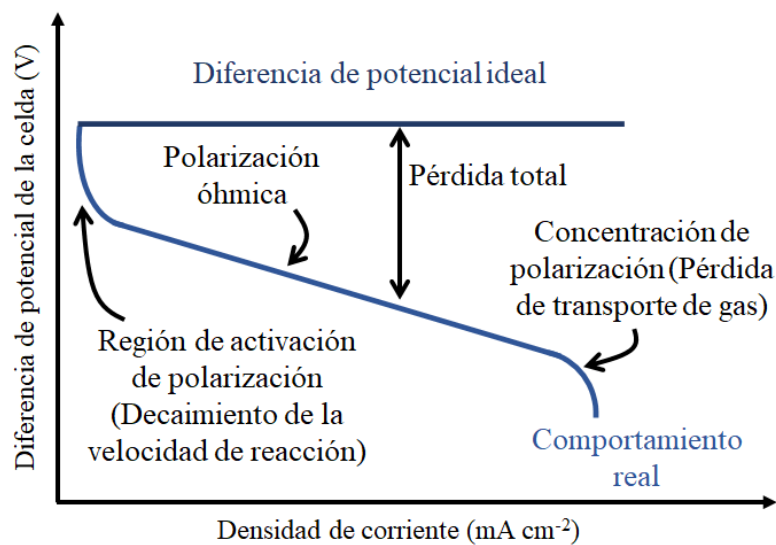


Figura 3.3: Bosquejo del cambio en la diferencia de potencial de salida de una SOFC a 800 °C.

Por esta razón el desafío general es minimizar las pérdidas del potencial de celda al desarrollar y optimizar los componentes de las celdas de combustible. Los componentes principales de las SOFC deben tener ciertas características para permitir un buen desempeño del dispositivo, los cuales se describen a continuación.

### 3.1.1. Cátodo

El cátodo es el electrodo en el que ocurre la reacción de reducción; para que eso ocurra, el cátodo debe cumplir las siguientes características (Taroco *et al.*, 2011):

- Porosidad adecuada (30-40 %) que permita la difusión de oxígeno.
- Compatibilidad química con los componentes con los que tiene contacto durante la operación (electrolito e interconectores).
- Un coeficiente de expansión térmica que concuerde con la de los demás componentes.
- Estabilidad química y de microestructura bajo una atmósfera oxidante (durante producción y operación).
- Alta actividad electrocatalítica que permita la reacción de reducción del oxígeno.
- Una zona de contacto para la TPB extensa.
- Adhesión a la superficie del electrolito.
- Alta conductividad electrónica e iónica.

En las celdas de combustible a temperaturas intermedias, IT-SOFC por sus siglas en inglés, la baja temperatura de operación reduce la degradación oxidativa y permite que sea posible utilizar interconectores metálicos. Por otra parte, la rapidez de reacción del electrodo disminuye lo que resulta en una gran resistencia de la polarización interfacial en el cátodo. La pérdida de polarización en el cátodo debe ser minimizada por la elección de un material adecuado como cátodo y por la optimización de la microestructura de interfase; la elección del cátodo depende del electrolito, ya que se debe cuidar que coincida el coeficiente de expansión térmica (TEC) y que no hayan reacciones químicas no deseadas en la interfase.

La reacción de reducción del oxidante que ocurre en el cátodo y teniendo en cuenta las

fases presentes en la TPB se muestra en la reacción representada por la ecuación 3.2. Uno de los cátodos más estudiados es la perovskita manganato de lantano dopada con estroncio (LSM)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $x < 0.5$ .

### 3.1.2. Ánodo

El ánodo provee sitios de reacción para la oxidación electroquímica del gas combustible. Un ánodo adecuado debe tener las siguientes características:

- Una conductividad eléctrica alta.
- Un coeficiente de expansión térmica que coincida con los componentes contiguos.
- Capacidad de evitar la deposición de coque.
- Tamaño de partícula pequeño; en el caso del compósito Ni/YSZ, se utiliza un tamaño de  $1 \mu\text{m}$  para el óxido de níquel (Singhal y Kendall, 2003).
- Compatibilidad química con el electrolito e interconectores bajo atmósfera reductora a la temperatura de operación.
- Una zona de contacto para la TPB extensa.
- Gran actividad electroquímica o catalítica para la oxidación del gas combustible elegido.
- Porosidad (20-40 %) adecuada para la adsorción del gas combustible y la remoción del producto de reacción.
- Buenas fases conductoras de electrones e iones.

La reacción de oxidación de  $\text{H}_2$ , teniendo en cuenta las fases presentes en la TPB, se muestra en la ecuación 3.1.

El material más común utilizado como ánodo es el compósito Ni/YSZ (Koide *et al.*, 2000), un compósito es una mezcla cerámico-metal, en este caso es Ni recubierto de zirconia estabilizada con Ytria (YSZ)

### 3.1.3. Electrolito

Es el componente responsable de la conducción de iones entre electrodos. Sin una conducción iónica significativa, la corriente no pasaría a través del sistema y únicamente se podría detectar una diferencia de potencial. Hay tres tipos de electrolitos y difieren por el mecanismo de transporte iónico: aniónico, protónico y mixto, sin embargo, la mayoría de las celdas de combustible de altas temperaturas operan vía la conducción de iones de oxígeno. Esta conducción ocurre por la presencia de vacancias de iones oxígeno en la estructura cristalina del electrolito; la energía requerida para la migración del ion óxido de un sitio a otro de sus alrededores debe ser pequeña.

Para que un compuesto sea un buen electrolito sólido, debe cumplir con las siguientes características:

- Una conductividad iónica mayor a  $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  a la temperatura de operación.
- Conducción electrónica despreciable (cercana a cero).
- Alta densidad que promueva impermeabilidad de gas.
- Estabilidad termodinámica sobre un amplio intervalo de temperaturas y presión parcial de oxígeno.
- Coeficiente de expansión térmica compatible con los electrodos y los demás componentes de la celda desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación.
- Propiedades mecánicas adecuadas, con una resistencia a fracturas mayor a 400 MPa a temperatura ambiente.
- Interacción química despreciable con los electrodos bajo condiciones de operación y fabricación para evitar la formación de interfases que bloqueen el proceso.
- Que sea capaz de ser elaborado en capas delgadas (menores a  $30 \mu m$ ).
- Bajo costo de fabricación.

Los materiales que pueden presentar una buena conductividad iónica dependen de la estructura que presenten, como lo es la zirconia estabilizada con Ytria, conformada por  $ZrO_2 - Y_2O_3$  que tiene una estructura tipo fluorita, siendo esta estructura la más estudia-



da; pero hay otros materiales, los cuales son perovskitas, brownmilleritas, pirocloros y óxidos con estructura hexagonal (Ishihara *et al.*, 2003).

## 3.2. Sólidos y su estructura cristalina

### 3.2.1. Estructura y red cristalina

Los compuestos cristalinos están constituidos a partir de arreglos atómicos que abarcan el espacio y que se extienden de forma periódica por traslación de la celda unitaria; la celda unitaria es la unidad mínima del espacio, en forma de un paralelepípedo, que se repite a lo largo del espacio. (Sands, 1993; West, 2014).

Para definir a una celda cristalina se necesita de seis parámetros de red: tres distancias y tres ángulos. Las distancias de red se representa por las letras “ $a$ ,  $b$  y  $c$ ”, y los ángulos entre las distancias de red, se denominan con las letras “ $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ”; en la figura 3.4 se muestra la relación que existe entre los parámetros de red, y en la figura 3.5 se observa un paralelepípedo que representa a una celda unitaria, donde se señalan los parámetros de red.

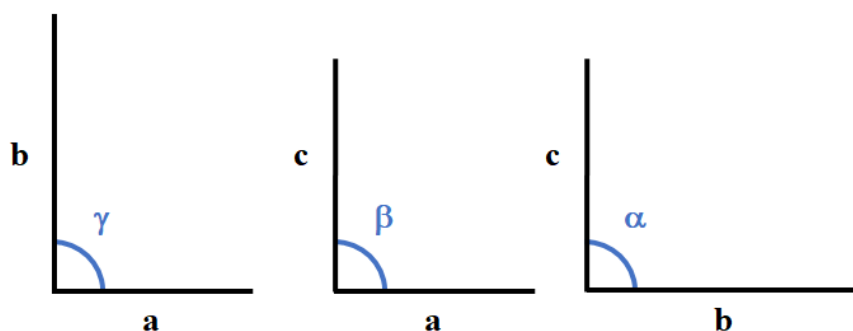


Figura 3.4: Visualización de la relación entre las distancias y ángulos de red.

Las celdas unitarias en los sistemas tridimensionales, como es el caso de los cristales iónicos, pueden presentar diferentes formas de arreglo y dependerá de su parámetro de red, ángulo de red y el arreglo que presenten los átomos o iones; se conocen 7 diferentes sistemas cristalinos, y estos son las celdas cúbica, tetragonal, ortorrómbica, hexagonal, monoclinica, triclínica y trigonal.

Además de los sistemas cristalinos, los átomos pueden ocupar diferentes posiciones entorno a una operación de centrado y existen cuatro tipos de centrado:

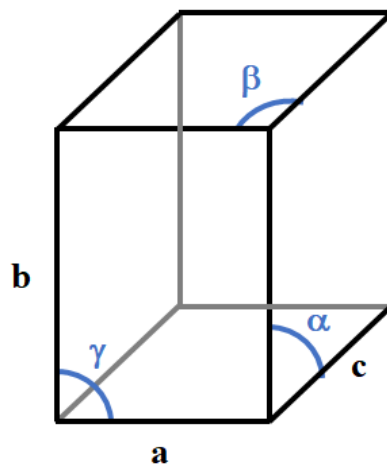


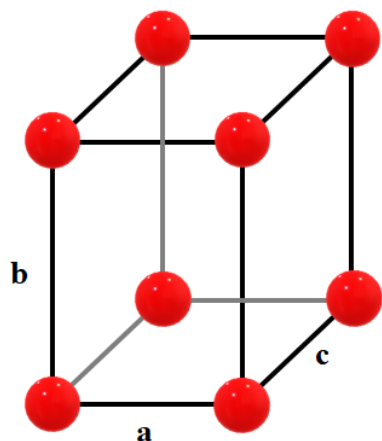
Figura 3.5: Paralelepípedo asociado a una celda unitaria.

- Celda primitiva (**P**), también conocida como celda simple, en ella los átomos ocupan únicamente los vértices del paralelepípedo (figura 3.6a).
- Celda centrada en el cuerpo (**I**), los átomos además de ocupar los vértices, ocupan también el centro del paralelepípedo (figura 3.6b).
- Centrada en una cara (**A**, **B** o **C**), los átomos ocupan los vértices y el centro de una de las caras del paralelepípedo (figura 3.6c).
- Celda centrada en todas las caras (**F**), los átomos ocupan los vértices y el centro de cada una de las caras (figura 3.6d).

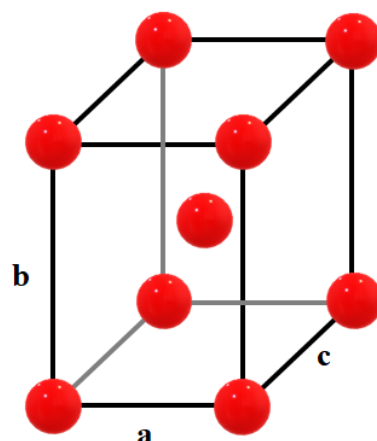
Al juntar los sistemas cristalinos, y los cuatro tipos de centrados, se generan 14 redes conocidas como redes de Bravais; estas redes están señaladas en la tabla 3.1 y se conocen como redes permitidas por las operaciones de simetría; en la tabla 3.1 también se puntualiza la relación entre los parámetros de red para cada sistema.

Además de simetría espacial, los elementos dentro de una celda unitaria tienen simetría puntual; se dice que un objeto o figura tiene simetría si algún movimiento, operación de simetría, sobre el objeto lo deja en una posición indistinguible de su posición original (Sands, 1993). Las operaciones de simetría juegan un papel muy importante en la descripción de las redes cristalinas.

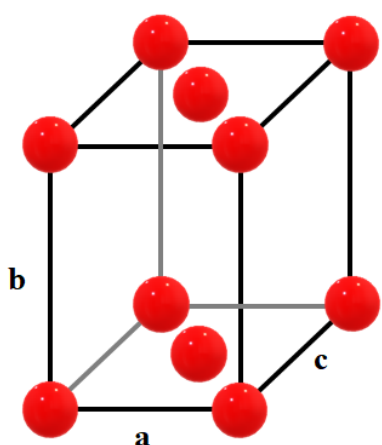
Para explicar a las operaciones de simetría en este trabajo se realizará con moléculas, sin embargo, se puede escalar a otras figuras o compuestos como los cristales:



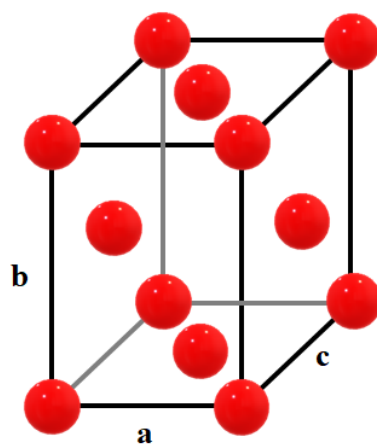
(a) Celda primitiva (P).



(b) Celda centrada en el cuerpo (I).



(c) Celda centrada en una cara (A).



(d) Celda centrada en todas las caras (F).

Figura 3.6: Arreglos cristalinos dependiendo del centrado de los átomos estructurales.

Sistema cristalino	Relación de distancias	Relación de ángulos	Red permitida
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, A (B o C)
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	P, C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P
Trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P

Tabla 3.1: Los sistemas cristalinos y sus redes permitidas.

- Ejes de rotación. Su operación de simetría es  $360^\circ/n$ , y tiene una notación del tipo  $C_n$  (notación de Schoenflies), o  $n$  (notación Hermann-Mauguin); esto significa que una rotación con  $n = 2$ , genera que la molécula de un giro de  $180^\circ$  sobre un eje para que llegue a una posición indistinguible.

En el monómero  $BH_3$  existen dos tipos de ejes de rotación, los de mayor simetría

que tienen como eje a los propios enlaces B–H, como se muestra en la figura 3.7a y tiene una notación  $C_2$ , y el de mayor simetría que es sobre el átomo de boro, perpendicular a los enlaces B–H y se muestra en la figura 3.7b con una notación  $C_3$ .

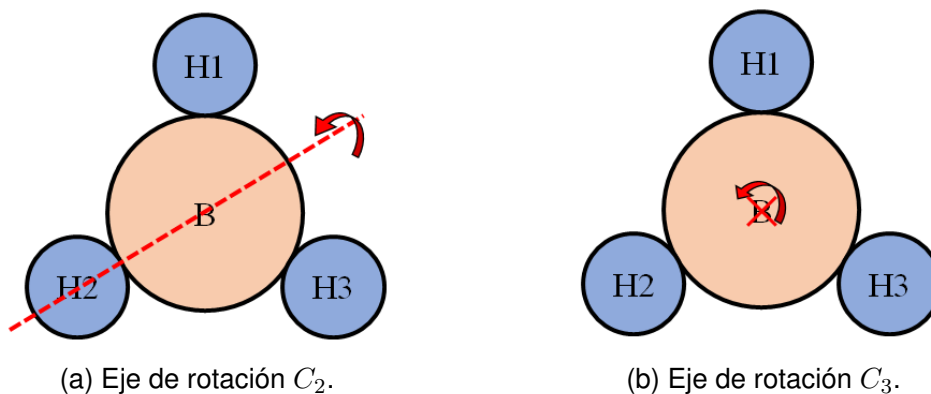


Figura 3.7: Ejes de rotación en la molécula  $BH_3$ .

- Planos de reflexión. Estos se pueden representar como espejos, ya que ambas mitades son indistinguibles. La notación que se utiliza para la operación de simetría es  $m$ , en el caso de los símbolos de Hermann-Mauguin, y  $\sigma_i$ , para la notación de Schoenflies donde  $i$  indica si es una reflexión sobre el eje vertical,  $\sigma_v$ , o si es sobre el eje horizontal,  $\sigma_h$ . Para la molécula  $BH_3$  existen 3 planos verticales y un plano horizontal, en la figura 3.8 se muestra un plano perpendicular sobre la línea punteada que corresponde al eje de una rotación  $C_2$ , que corresponde a  $\sigma_v$ .
- Centro de inversión. El elemento de simetría es en un punto, y a partir de este elemento se realiza la operación que consiste en que cualquier punto  $x, y, z$  es indistinguible del punto  $-x, -y, -z$ . El centro de inversión se denota como  $i$  (Schoenflies), o como  $\bar{1}$  (Hermann-Mauguin).  
Para la molécula trans-1,2-dibromoetano, si se deja como el centro de la inversión a la mitad del enlace doble, sería indistinguible Br1 de Br2 (figura 3.9).
- Ejes de rotación impropia. También llamada rotoinversión, es una operación compuesta que consiste en una operación de inversión seguida de una rotación de los elementos; la notación para esa inversión-rotación es  $\bar{n}$  (Hermann-Mauguin), y no existe una notación de Schoenflies, sin embargo se utiliza un análogo a la

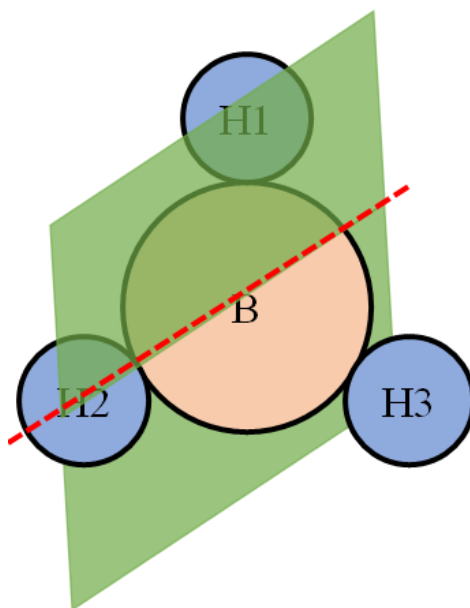


Figura 3.8: Plano de reflexión  $\sigma_v$  de la molécula  $BH_3$ .

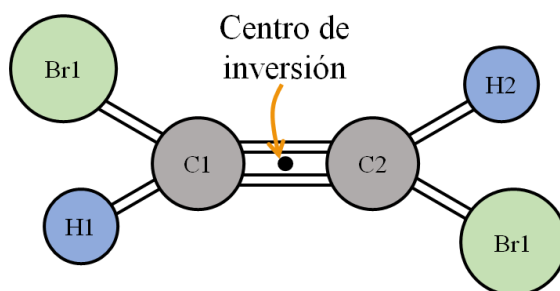


Figura 3.9: Centro de inversión  $i$  de la molécula  $trans\text{-}BrCH=CHBr$ .

operación de rotación, donde se cambia la  $C$  por una  $S$ ,  $S_n$ .

En los sistemas cristalinos, los grupos puntuales, que son conjuntos de operaciones sobre un elemento, y debido al teorema de restricción cristalográfica deben ser compatibles con las operaciones de traslación que dan lugar a la periodicidad del sistema, dando lugar a 32 grupos puntuales para los sólidos cristalinos, denominados clases cristalinas (Kantorovich, 2004; West, 2014).

Un *grupo espacial* es el conjunto de operaciones de simetría espacial y puntual que describen a un arreglo cristalino; esto significa que un grupo espacial son las formas posibles que se tiene para repetir un objeto (celda unitaria) a lo largo del espacio. Existen 230 grupos espaciales para los sistemas cristalinos, este número se debe a la combinación de las 32 clases cristalinas y 14 redes de Bravais. El grupo espacial con mayor simetría es el 230, y el de menor simetría el 1. Para identificar a un grupo espacial, aparte de el

número de este grupo, se puede realizar a partir de la notación de Hermann-Mauguin. Los átomos que se diferencian de algún otro dentro de la estructura cristalina debido a su ambiente se les conoce como átomo estructural, no importa si hay dos posiciones para un mismo elemento, si la simetría no es equivalente se dice que son estructuralmente distintos. Las posiciones cristalinas de estos átomos se pueden definir por las coordenadas  $x, y$  y  $z$ , las cuales se relacionan con los parámetros de red  $a, b$  y  $c$ , respectivamente; sin embargo, hay posiciones equivalentes, por lo que es posible definir todas las coordenadas de un mismo átomo estructural con una sola *posición especial*. Cada uno de los 230 grupos espaciales tiene un cierto número de posiciones especiales, y para clasificar a esas posiciones se utiliza el número de posiciones equivalentes, la notación de Wyckoff y la simetría puntual del sitio.

Para explicar la notación con la que se nombran a las posiciones de los átomos estructurales se utilizará como ejemplo el grupo espacial  $P4_2/nmc$ , que es el mismo ejemplo que utiliza Sands; en la tabla 3.2 se identifica el número de posiciones equivalentes, éste es el número de átomos (de un mismo tipo) que se generan dentro de la celda por operaciones de simetría, la notación de Wyckoff es una letra que representa a la simetría de esos átomos, siendo que la letra  $a$  se asigna al de mayor simetría, y en este caso,  $k$  al de menor simetría.

# posiciones	Notación de Wyckoff	Simetría puntual
8	$k$	1
4	$j$	$m$
4	$i$	2
4	$h$	2
4	$g$	2
2	$f$	$\bar{4}$
2	$e$	$\bar{4}$
2	$d$	$2/m$
2	$c$	$2/m$
2	$b$	$2/m$
2	$a$	$2/m$

Tabla 3.2: Posiciones equivalentes del grupo espacial  $P4_2/nmc$ .

Las estructuras cristalinas, tienen un interés a la hora de desarrollar y estudiar compuestos cristalinos, y como ya se mencionó, el desarrollo de los electrolitos sólidos se puede centrar en las estructuras fluorita, brownmillerita, pirocloro y la estructura perovskita, en

la que se entrará en detalle.

### 3.2.2. Estructura tipo perovskita

La estructura tipo perovskita comprende una familia de compuestos importantes que tienen aplicación, además de en SOFC, como materiales ferroeléctricos, superconductores, catalizadores en reacciones de oxidación, capacitores, transductores piezoeléctricos, moduladores electro-ópticos, entre otros (O'Connell *et al.*, 1999; Tejuca y Fierro, 1993) y es debido a la alta estabilidad termodinámica del arreglo cristalino y a la gran variedad de cationes que pueden formar a la estructura que las perovskitas pueden presentar una gran variedad de propiedades.

Las perovskitas tienen una fórmula general  $ABX_3$ , donde A pueden ser cationes de metales de tierra rara, alcalinos, alcalinotérreos, y entre otros iones como el  $Pb^{2+}$  y  $Bi^{3+}$ ; B generalmente es un catión de la serie de transición; y X representa al anión, que por lo general es el ion óxido, pero también puede formarse por otros aniones como el  $F^-$  y  $Cl^-$ , y en algunos casos  $Br^-$  y  $I^-$  (Johnsson y Lemmens, 2007; Tejuca y Fierro, 1993). Se hablará de la estructura con iones óxido y fórmula general  $ABO_3$ .

El catión A puede ocupar un espacio con coordinación dodecaédrica, pero dependerá de la deformación que pueda presentar la estructura, mientras que el catión B presenta una coordinación octaédrica, estos octaédros están unidos entre sí por los vértices; en las figuras 3.10a y 3.10b se muestra la coordinación dodecaédrica y octaédrica, respectivamente, en la celda unitaria de una perovskita simple.

Se conoce como perovskita simple al arreglo cúbico centrado en las caras  $AO_3$  donde los cationes B ocupan los sitios octaédricos generados por el arreglo principal; sin embargo, los compuestos con estructura perovskita no siempre poseen ese arreglo cristalino, sino que presentan un cierto grado de deformación o distorsión. La distorsión de las perovskitas puede darse por tres factores: efectos de tamaño, desviación de la composición ideal y efecto Jahn-Teller (Johnsson y Lemmens, 2007).

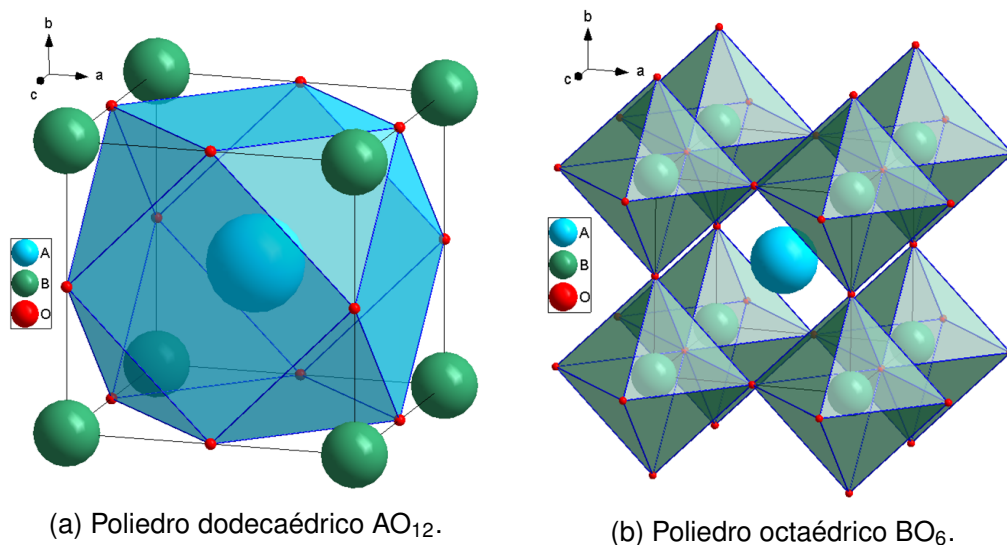


Figura 3.10: Poliedros de coordinación presentes en la estructura perovskita simple con fórmula  $ABO_3$ .

### Efecto de composición

Las perovskitas son sistemas en los que se les puede inducir la formación de defectos cristalinos para aumentar las vacancias de iones óxido, cuando los iones óxido disminuyen en composición respecto a los cationes A y B, la coordinación de algunos de estos cationes se reducirá, y esto puede provocar una distorsión de la estructura.

### Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller se genera en octaedros formados por la coordinación de un ligante a un catión metálico, en el caso de una perovskita, se puede observar en las esferas de coordinación de los cationes B, ya que presentan una coordinación iónica octaédrica. El efecto Jahn-Teller es la distorsión del enlace entre el centro metálico y los ligantes en coordinación octaédrica, elongando, o en algunos casos contrayendo, los enlaces, disminuyendo así la simetría de los octaedros, ya que los enlaces en el octaedro no son iguales, en la figura 3.11 se ve el ejemplo del efecto Jahn-Teller en un complejo de  $Cu^{2+}$  con iones  $Cl^{-}$  con coordinación octaédrica (Miessler *et al.*, 2014). Este efecto es causado por una inestabilidad electrónica del catión B cuando es coordinado por  $O^{2-}$  (Woodward, 1997).

En este trabajo no se plantea explicar las propiedades físicas y químicas que pueden generarse a partir del efecto Jahn-Teller en perovskitas.



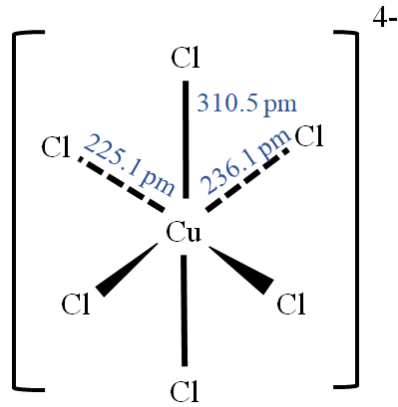


Figura 3.11: Efecto Jahn-Teller en el complejo  $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ .

### Efecto de tamaño

En una perovskita cúbica ideal, el parámetro de red  $a$  está relacionado, de forma geométrica, con el radio de las especies iónicas A, B y O, y esa relación se presenta en la ecuación 3.4.

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O) \quad (3.4)$$

La razón entre las dos expresiones que igualan al parámetro de red, es conocida como el *factor de tolerancia de Goldschmidt*,  $t$ , señalado en la ecuación 3.5.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.5)$$

El factor de tolerancia ayuda a predecir si el compuesto con fórmula  $\text{ABO}_3$  presentará una estructura perovskita cúbica ideal, si presentará un cierto grado de distorsión de esa estructura ideal, o si puede presentar alguna otra estructura como lo son las ilmenitas o un arreglo hexagonal.

En general hay tres casos respecto al valor de  $t$ : que sea muy por debajo de una razón de 1, que sea cercano a 1, o por encima del valor 1; la estructura presentará una menor simetría mientras el factor de tolerancia esté más alejado de 1, lo que significa que tendrá una distorsión considerable.

La perovskita cúbica ideal corresponde al compuesto  $\text{SrTiO}_3$ , donde  $t = 1.00$ ,  $r_A = 1.44 \text{ \AA}$ ,  $r_B = 0.605 \text{ \AA}$ , y  $r_O = 1.40 \text{ \AA}$  (Johnsson y Lemmens, 2007); si el radio de A es menor que la longitud ideal, el factor de tolerancia será menor a 1, y esto provocará que los octaedros  $\text{BO}_6$  se distorsionen para llenar el espacio, a esta perovskita distorsiona-

da se le llamará perovskita inclinada; sin embargo, la estructura cúbica generalmente ocurre con valores de factor de tolerancia entre  $0.85 < t < 1$  (Travis *et al.*, 2016). Para valores menores de  $t$ , la simetría de la perovskita será menor, y la perovskita tendrá una arreglo ortorrómbico. En caso de que el factor de tolerancia sea menor a 0.80, la estructura tipo ilmenita suele ser más estable.

Por otro lado, si el valor de  $t$  es mayor a 1, esto se puede deber a que el catión A tiene un radio mayor al ideal, o que el catión B tiene un menor tamaño.

En general, el factor de tolerancia de Goldschmidt toma en cuenta los radios iónicos, por lo que solo considera las interacciones iónicas, y no otro tipo de interacciones, por esta razón solo sirve como un estimado, que además, solo funciona para “perovskitas simples” y no sirve en el caso de perovskitas laminares o con algún dopaje. Para las perovskitas laminares, que son perovskitas formadas en capas donde hay diferentes cationes, así como las perovskitas dopadas, se han estudiado y desarrollado una serie de modificaciones a la expresión de Goldschmidt, y así intentar aumentar el alcance de este factor de tolerancia; incluso se ha acoplarlo a otras estructuras cristalinas (Bartel *et al.*, 2019).

### 3.2.3. Perovskitas inclinadas: Notación de Glazer

Las diferencia entre una perovskita sin distorsión y una perovskita distorsionada recae en la distribución de los poliedros de coordinación de los cationes. En el caso del catión A, que en una perovskita cúbica ideal presenta una coordinación de  $AO_{12}$ , su coordinación cambia si la perovskita presenta una distorsión, tal es el caso del compuesto  $GdFeO_3$ , el cual tiene un poliedro de coordinación para este cation del tipo  $AO_8$ . Por otra parte, una gran variedad de distorsiones estructurales ocurren en las perovskitas que tienen un factor de tolerancia menor a 1.00. Las distorsiones más comunes incluyen rotación de los octaédros  $BO_6$  respecto a una o más dimensiones del espacio que se puede representar como una inclinación de los octaedros (West, 2014). La rotación mantiene la conexión entre octaedros vía sus vértices. El compuesto  $GdFeO_3$  presenta una estructura perovskita inclinada, y en la figura 3.12 se visualiza la celda unitaria de este compuesto (Blasco *et al.*, 2006).

Las rotaciones pueden ocurrir como se observan en la figura 3.13, que son visualizaciones a partir de un eje, pero eso puede ocurrir en cualquiera de los ejes x, y o z. La

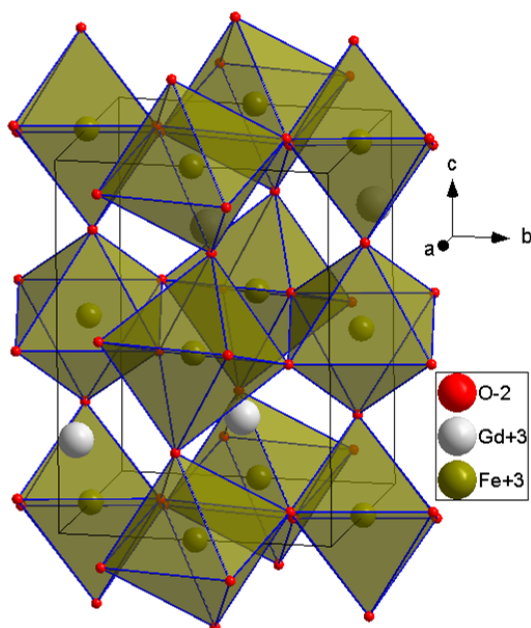


Figura 3.12: Celda unitaria de la perovskita  $GdFeO_3$  con octaedros inclinados.

rotación de un octaedro, por ejemplo, respecto al eje  $z$ , no es independiente, ya que los octaedros del plano  $xy$  contiguos presentarán una rotación en sentido contrario, esto significa que si un octaedro presenta una rotación horaria respecto a un eje, los cuatro octaedros más cercanos presentarán una rotación antihoraria respecto al mismo eje; en la figura 3.13 se observan esas rotaciones.

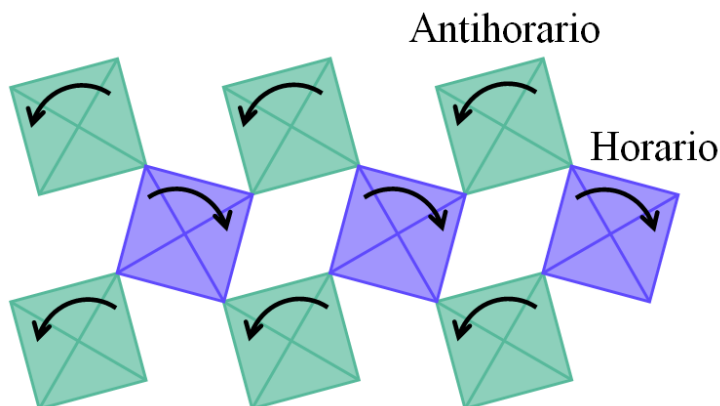


Figura 3.13: Esquema de la rotación de los octaedros  $BO_6$  en una perovskita distorsionada sobre un eje.

Sin embargo, los octaedros que están en otros planos, pueden presentar dos rotaciones: eclipsada (figura 3.14a) donde los octaedros de un mismo eje presentan la misma dirección de rotación, y alternada (figura 3.14b) donde los octaedros de un mismo eje presentan una rotación contraria entre ellos.

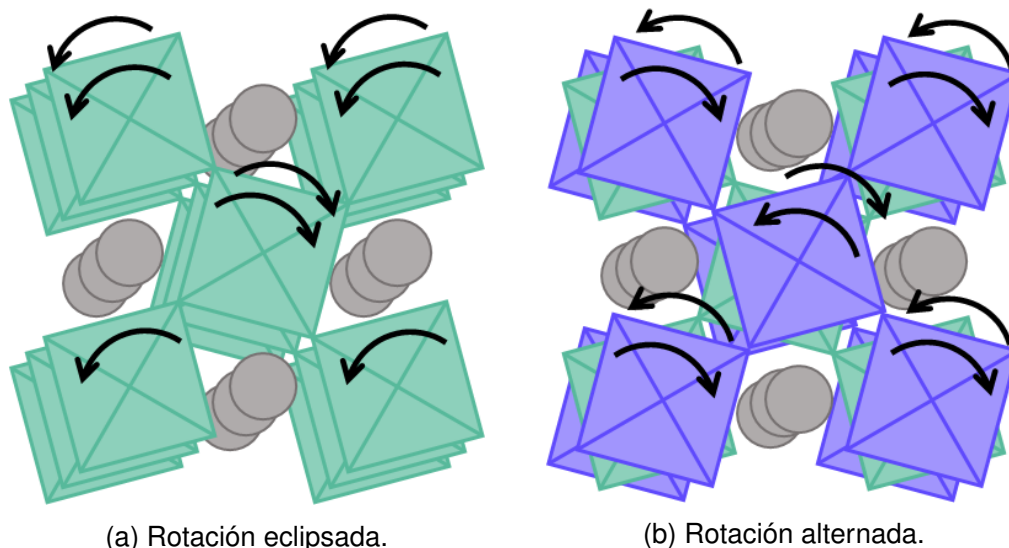


Figura 3.14: Esquemas de rotación de los octaedros  $\text{BO}_6$  entre planos adyacentes.

Para diferenciar las dos rotaciones, Glazer desarrolló un método de clasificación y definió 23 posibles rotaciones (Glazer, 1972), aunque solo se conocen 15 sistemas inclinados teóricamente posibles (Howard y Stokes, 2002; West, 2014). Para efectos de este trabajo, solamente se trabaja con una perovskita, por lo que no es necesario hacer incapié en la notación referente.

### Conducción iónica en perovskitas

Debido al arreglo compacto de las especies A, B y O dentro de una estructura perovskita simple, se favorece la conducción de O utilizando como medio de difusión un hueco formado por los cationes A y B denominado por Kilner y Brook como “saddle point” (Kilner y Brook, 1982), y al espacio entre este hueco y los cationes A y B se le denomina como radio crítico. En la figura 3.15 se encuentra un esquema que representa al hueco entre cationes o “saddle point” y el radio crítico en una perovskita.

En el caso de una perovskita cúbica ideal, los cationes A y B se encuentran alineados con el centro de la arista del octaedro  $\text{BO}_6$  como se muestra en la figura 3.16a; sin embargo, en una perovskita distorsionada los cationes no se encuentran alineados debido a la inclinación de los octaedros como se muestra en la figura 3.16b, por lo que esto puede jugar un papel importante durante la planteación de rutas de migración.

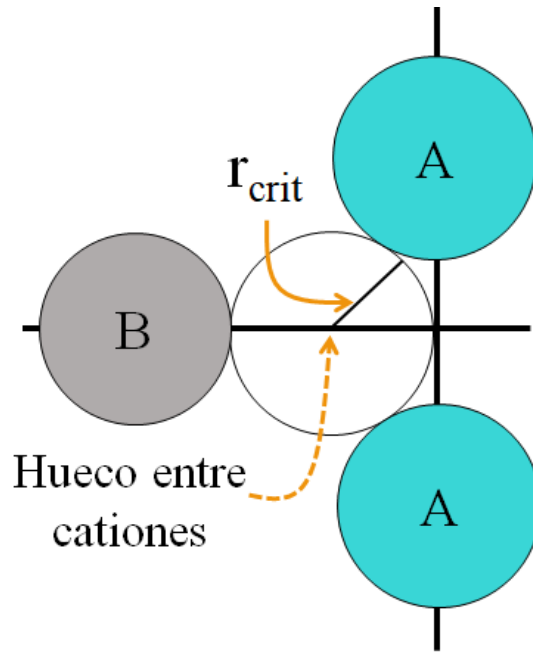


Figura 3.15: Representación gráfica del hueco entre los cationes A y B por el que migra un ion  $O_2^-$  y del radio crítico en una perovskita.

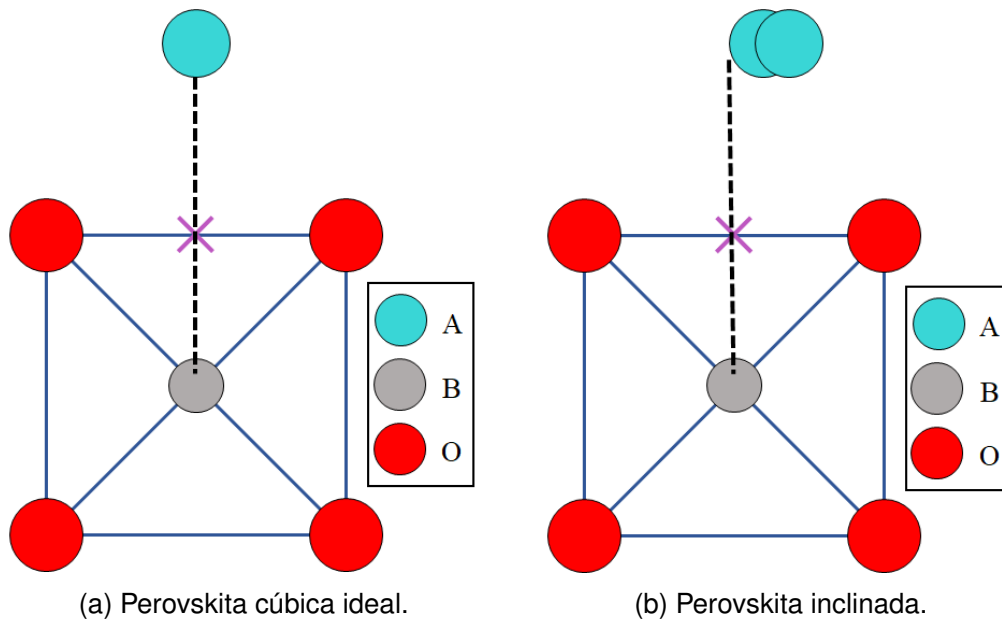


Figura 3.16: Representación del acomodo de los cationes A y B en perovskitas cúbicas e inclinadas.

### 3.2.4. Perovskita $YAIO_3$

En el sistema de  $Al_2O_3 - Y_2O_3$  existen tres compuestos importantes:  $Y_3Al_5O_{12}$  que tiene una estructura tipo granate (YAG),  $YAIO_3$  con estructura perovskita y  $Y_4Al_2O_9$  con estructura monoclinica (YAM); los tres compuestos tienen un interés considerable como materiales para láseres de estado sólido (Medraj *et al.*, 2006). Es muy importante en

el momento de la síntesis cuidar la composición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ya que la perovskita se forma con una composición de 50 % mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con una mayor composición la formación de la fase granate se ve presente, y con un menor porcentaje, la fase monoclinica tiene presencia, Medraj, et. al. presentó un diagrama de fases que explica a mayor detalle la formación de las tres fases.

La síntesis del compuesto  $\text{YAIO}_3$  puede ser mediante la técnica hidrotermal a una temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y un intervalo de presiones entre 100 MPa y 200 MPa (Basavalingu *et al.*, 2013), química suave (o método Pechini) primero a una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h y después a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por otras 24 h (Carvalho *et al.*, 2009), por método convencional de estado sólido en un intervalo de temperaturas entre  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  (Medraj *et al.*, 2006), sol-gel a una temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (Tanner *et al.*, 2003), un método polimérico modificado a una temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (Harada y Goto, 2006) y por un método complejo (Mathur *et al.*, 2004). Las aplicaciones de este compuesto son como una matriz para láser de estado sólido con un dopaje con  $\text{Nd}^{3+}$  (Romero *et al.*, 2004), material fosforescente con  $\text{Eu}^{3+}$  como dopante (Gao y Wang, 2007), centellador novel con  $\text{Yb}^{3+}$  como dopante (Nikl *et al.*, 2006), detector termoluminiscente al ser dopado con  $\text{Mn}^{2+}$  (Zhydachevskii *et al.*, 2005), medio de grabado holográfico y de almacenamiento de datos al doparse con  $\text{Mn}^{4+}$  (Loutts *et al.*, 1998), en pigmentos de color rojo al doparse con  $\text{Cr}^{3+}$  (Shirpour *et al.*, 2007) y como electrolito sólido (Hariharan *et al.*, 2010).

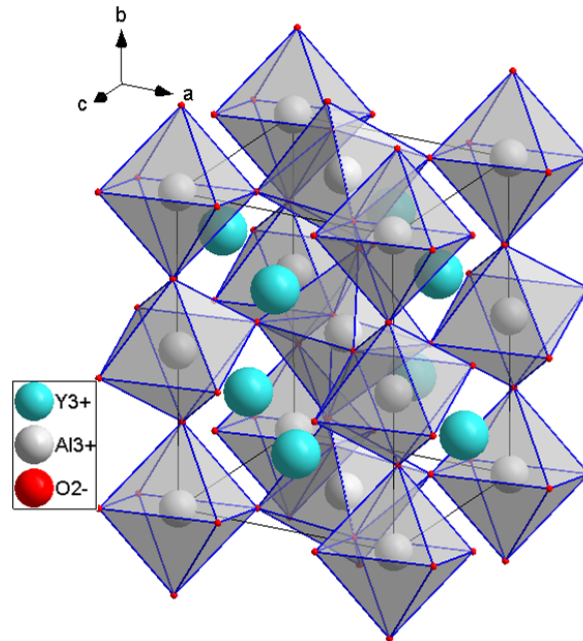
El compuesto  $\text{YAIO}_3$  tiene una estructura perovskita inclinada con grupo espacial  $Pnma$  (#62), se le conoce como YAP por ser la perovskita de Y y Al. En la tabla 3.3 se observan los parámetros de red, y en la tabla 3.4 las coordenadas atómicas que describen a la estructura (Diehl y Brandt, 1975).

Distancia de red	[Å]	Ángulo de red	[°]
<i>a</i>	5.330	$\alpha$	90
<i>b</i>	7.375	$\beta$	90
<i>c</i>	5.180	$\gamma$	90

Tabla 3.3: Parámetros de red del compuesto  $\text{YAIO}_3$  con estructura perovskita.

En la figura 3.17 se visualiza la celda unitaria reportada para este compuesto (Diehl y Brandt, 1975).

Átomo	Pos. Wyckoff	Sitio	$x$	$y$	$z$
Y	4c	.m.	0.0526	0.2500	0.4896
Al	4b	-1	0.0000	0.0000	0.0000
O <sub>1</sub>	4c	.m.	0.4750	0.2500	0.5860
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2930	0.0440	0.2030

Tabla 3.4: Posiciones atómicas de YAIO<sub>3</sub> con estructura perovskita.Figura 3.17: Celda unitaria de la perovskita YAIO<sub>3</sub>.

El número de coordinación de sus cationes es 6 para el aluminio y 8 para el ytrio, en la figura 3.18 se observan los poliedros de coordinación: octaedro AlO<sub>6</sub> y el poliedro irregular YO<sub>8</sub>.

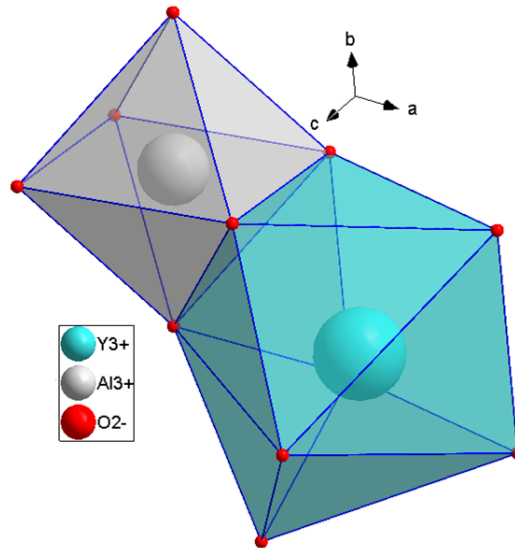


Figura 3.18: Poliedros de coordinación de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  en YAP.

### 3.3. Defectos cristalinos

Los defectos juegan un papel muy importante en el comportamiento físico y químico de los sólidos. Las baterías, celdas de combustible, fuentes de almacenamiento de datos, y memorias de computadora, utilizan directamente o han evolucionado en el entendimiento y la manipulación de los defectos en materiales inorgánicos (Tilley, 2008).

Los defectos cristalinos se pueden dividir en dos categorías; los defectos estequiométricos son los que no cambian la composición química del cristal, también conocidos como defectos intrínsecos; y los defectos no estequiométricos, o defectos extrínsecos, que son una consecuencia del cambio en la composición química del cristal.

A su vez, se pueden clasificar por la naturaleza del defecto y su tamaño, dividiéndose en defectos puntuales, como las vacancias, y defectos extendidos, como las dislocaciones. Los defectos de interés para este trabajo son los defectos puntuales de los sólidos iónicos.

#### 3.3.1. Asociación de defectos puntuales y notación de Kröger-Vink

Un defecto puntual es cuando un átomo o ion no se encuentra en su sitio de red, provocando que esté en otro sitio o deje una vacancia, y en el caso de los sólidos cristalinos debe existir una compensación de carga, por lo que se genera una asociación de defectos, conocidos como defectos Schottky y Frenkel que son defectos estequiométricos.



### Defecto Schottky

Este defecto se forma, generalmente, en sólidos iónicos conformados por halogenuros alcalinos u óxidos; ocurre con la formación de vacancias de cationes y aniones, las cuales se pueden distribuir de forma aleatoria, asociarse por pares o como clústers. La asociación de estas vacancias ocurre porque tienen una carga, lo que provoca que las vacancias de carga opuesta se atraigan; las vacancias de aniones tendrán una carga positiva y las de cationes una carga negativa. Los átomos vacantes son compensados por átomos extra de la superficie del cristal.

### Defecto Frenkel

Este defecto involucra el desplazamiento de un átomo de su sitio de red a un sitio intersticial dentro de la red cristalina.

En la figura 3.19 se muestra un esquema de los defectos tipo Schottky y Frenkel en un sistema cristalino.

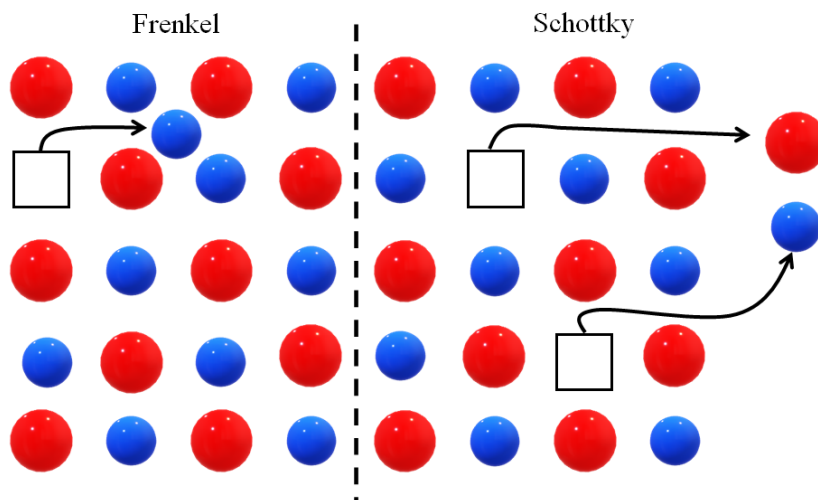


Figura 3.19: Esquema de los defectos tipo Frenkel y Schottky dentro de una red cristalina.

### Centros de color o centros F

Los defectos puntuales pueden tener un efecto en el color de los materiales, transformando un cristal transparente a un material colorido debido a la interacción de la luz blanca con vacancias aniónicas ocupadas por electrones, estos defectos se les conoce como centros F, o centros de color (Tilley, 2008).

### Notación de Kröger-Vink

La notación de Kröger y Vink, llamada así en alusión a sus creadores F. A. Kröger y H. J. Vink, es utilizada para indicar los defectos puntuales en sólidos cristalinos, se escribe como " $S_P^c$ " y contiene la información de la especie involucrada, " $S$ " (que puede consistir en una especie química o en la ausencia de ésta), la posición en el cristal, " $P$ ", y la carga asociada a ese defecto, " $c$ " (West, 2014).

- La especie  $S$  indica la presencia de un átomo en un sitio  $P$ , o la ausencia de éste. A esta ausencia se le conoce como vacancia y se simboliza como " $V$ ", pero también se puede encontrar como " $V_a$ " o " $\square$ " para evitar la confusión con el elemento químico vanadio.
- El subíndice  $P$  indica el sitio en la red cristalina donde se ubica el defecto, en el caso de haber un átomo en un sitio intersticial, se señala con la letra " $i$ ".
- El superíndice  $c$  indica la carga del defecto relativa a la red cristalina ideal, por lo que hay tres tipos de cargas; la carga positiva se denota por el símbolo " $\bullet$ ", la carga negativa se denota por una comilla " $'$ " y una carga neutra se indica por la letra " $x$ ".

Utilizando la notación de Kröger-Vink se pueden representar las ecuaciones de formación de defectos. Por ejemplo, la ecuación que representa la formación de defectos tipo Frenkel de Na en una red de NaCl se presenta en la ecuación 3.6.



Como estos defectos son formados a partir de la celda ideal, también es posible escribir "*null*" o "0" (cero) para representar a la celda ideal, por lo que la ecuación 3.6 también se puede escribir como la ecuación 3.7.



Considerando el formalismo de la notación debe tomarse cierto cuidado al momento de plantear alguna reacción de formación de defectos:

- El número de sitios de cationes y aniones debe conservar la proporción estequio-

métrica del compuesto.

- La cantidad de átomos debe ser la misma en ambos lados de la ecuación, lo que significa que debe haber una conservación de masa.
- La red debe conservar el principio de electroneutralidad.

Por lo que las ecuaciones de formación de defectos para el compuesto  $YAlO_3$ , el cual está formado por los átomos estructurales Y, Al,  $O_1$  y  $O_2$ , son las siguientes:

- Schottky



- Frenkel de Y



- Frenkel de Al



- Frenkel de  $O_1$



- Frenkel de  $O_2$



Las ecuaciones de formación de defectos también se pueden utilizar para los dopajes en una red cristalina.

### 3.3.2. Dopaje Aliovalente

Un dopaje aliovalente ocurre cuando un catión metálico se incorpora a otra red cristalina sustituyendo a un catión con un mayor número de oxidación. En la perovskita  $YAlO_3$ , ambos cationes tienen el mismo estado de oxidación, 3+, y pueden ser sustituidos por cationes de menor o mayor carga. Un dopante aceptor es un catión con menor carga, 1+ o 2+; mientras que un dopante donador es un catión con mayor carga, 4+, 5+, etc. Este dopaje forma defectos de tipo no estequiométrico. Tomando como ejemplo a las

perovskitas convencionales con fórmula  $ABO_3$ , existen tres tipos de dopaje aliovalente para estos sistemas, todos bajo la premisa de la compensación de carga: defectos de pares iónicos y defectos complejos, en los que no se profundizará, y el defecto de interés para este trabajo, los dipolos dopante-vacancia (Feng *et al.*, 2020).

### **Defectos de dipolo dopante-vacancia**

Los defectos de tipo dipolo dopante-vacancia ocurren cuando los compuestos tipo  $ABO_3$  son dopados con un solo tipo de dopante, puede ser aceptor o donador, y dependiendo del dopante, existen tres tipos de dipolo en defectos: catión aceptor-vacancia de oxígeno, catión donador-vacancia de catión A y catión donador-vacancia de catión B (Feng *et al.*, 2020).

El dopaje “catión donador-vacancia de catión A/B”, sucede cuando se incorpora un dopante donador, que tiene una valencia mayor al catión que sustituye. En este caso, la compensación de carga se alcanza al provocar vacancias de los cationes A o B.

El dopaje tipo “catión aceptor-vacancia de oxígeno” ocurre al realizar un dopaje con un catión de menor valencia, y el sistema cristalino compensa la carga con la formación de vacancias de oxígeno; es por esta razón que este tipo de dopaje es de interés para este trabajo, ya que la formación de vacancias de O facilita a la conducción iónica en los sólidos cristalinos.

Una condición que debe cumplir el catión dopante, con respecto al catión que sustituye, es que debe ser de un tamaño similar. En el caso de la perovskita  $YAlO_3$ , se desea sustituir al catión  $Y^{3+}$ , que tiene un radio iónico de 1.019 Å con una coordinación 8, por lo que algunos cationes aceptores aliovalentes pueden ser los siguientes:  $Ca^{2+}$  (1.12 Å),  $Mg^{2+}$  (0.89 Å),  $Zn^{2+}$  (0.90 Å) y  $Na^+$  (1.18 Å) (Shannon, 1976). En el caso del catión  $Al^{3+}$ , que tiene un radio iónico de 0.535 Å para un número de coordinación de 6, el  $Be^{2+}$ , con un radio iónico de 0.45 Å puede sustituirlo; sin embargo, para este trabajo se estudió el dopaje general con  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Na^+$ .

### 3.4. Conductividad y transporte de masa en sólidos iónicos

La conductividad iónica en sólidos es el movimiento de iones a través de un sólido bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Una conductividad iónica alta es vital para el funcionamiento de baterías y otros dispositivos relacionados, como las celdas de combustible de óxido sólido.

Para que una batería o celda de combustible sean eficientes, la conductividad iónica del electrolito debe ser significativa. Los electrolitos líquidos permiten una conductividad adecuada; sin embargo, el desarrollo de los electrolitos sólidos permite la aplicación donde los electrolitos líquidos tienen problemas (Tilley, 2008).

Al abordar el tema de la conductividad eléctrica en un sólido cristalino, es necesario exponer el transporte de masa en dicho proceso, pues la suma del movimiento de carga y masa suministra las propiedades eléctricas de dicho sólido (Gómez-García, 2014).

En este trabajo se estudió la energía de migración iónica y en esta sección se verá la relación existente entre la energía de migración con la difusión, y a su vez, la relación entre la difusión y la conducción eléctrica, y cerrará con los mecanismos de difusión.

#### 3.4.1. Primera ley de Fick

Cuando se habla de la transferencia de masa a través de cualquier medio, se debe recurrir a la primera ley de Fick para todos los casos donde el flujo no depende del tiempo. La primera ley de Fick, presentada en la ecuación 3.13, establece que el flujo de masa de un átomo  $i$ ,  $J_i$ , es el inverso aditivo del producto del coeficiente de difusión de  $i$ ,  $D_i$ , con el gradiente de concentración a lo largo de la dirección de difusión,  $dc_i/dx$  (Gómez-García, 2014); en esta ecuación, el signo negativo indica que el flujo es positivo si hay un decrecimiento en el gradiente de concentración, además,  $J_i$  presenta unidades de cantidad de sustancia (átomos, gramos o mol dependiendo si es un modelo microscópico o un modelo macroscópico) por unidad de área por unidad de tiempo  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}\right]$  (considerando al sistema internacional de unidades),  $c_i$  es la concentración de la especie difusiva y tiene unidades de cantidad de sustancia por unidad de volumen  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$ ,  $x$  es la posición del átomo en el medio y tiene unidad de distancia  $[m]$  y  $D_i$  presenta unidades de área

por unidad de tiempo  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$  (Tilley, 2008).

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.13)$$

Cuando la difusión llega a un estado estacionario, la solución a la primera ley de Fick se presenta en la ecuación 3.14, donde las condiciones iniciales, señaladas por el subíndice 0, y finales, subíndice  $f$ , son evaluadas para obtener el intervalo de difusión,  $l$  [m], y la diferencia de concentración.

$$J = -D \frac{(c_0 - c_f)}{l} \quad (3.14)$$

La migración de átomos de un sitio a otro puede compararse como la difusión de éstos a través de una distancia  $a$ , de tal forma que el flujo de estas especies, considerando una dirección, es la diferencia entre las migraciones de 1 a 2 y de 2 a 1, como se muestra en la figura 3.20 y ecuación 3.15.

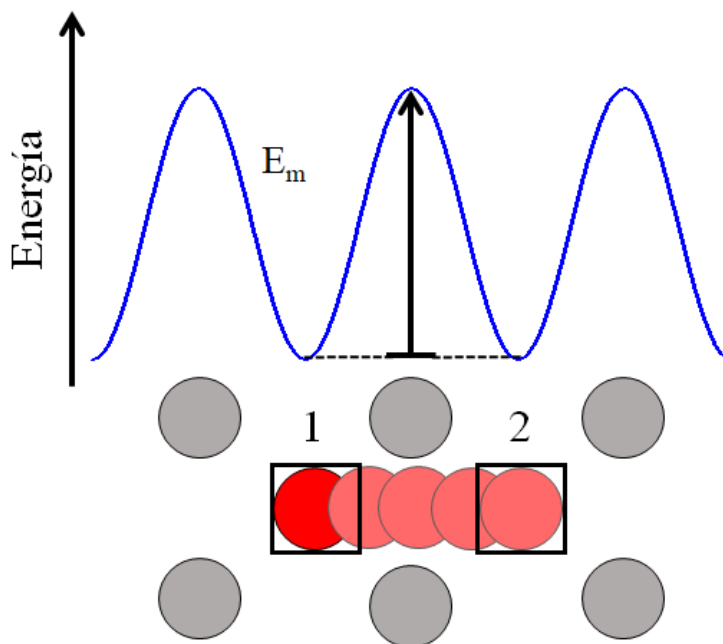


Figura 3.20: Perfil energético de la migración intersticial de un átomo de un sitio 1 a 2.

$$J = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1} \quad (3.15)$$

El flujo de átomos en cualquier sentido está definido por el producto de la cantidad de átomos en su sitio,  $n_i$  [mol], y la probabilidad de realizar una migración hacia otro sitio,  $\Gamma_{i \rightarrow j}$ , la cual es adimensional, entonces, el flujo neto se puede escribir como se indica

en la ecuación 3.16.

$$J \propto n_1 \Gamma_{1 \rightarrow 2} - n_2 \Gamma_{2 \rightarrow 1} \quad (3.16)$$

Si se considera que no existe fuerza directriz alguna durante el proceso de migración, entonces la probabilidad de que la migración ocurra de 1 a 2 es la misma que de 2 a 1. También es posible relacionar la concentración de átomos con su cantidad de átomos, ( $n_i = a c_i$  considerando solo una dimensión), de tal forma que el flujo de átomos está dado la ecuación 3.17, donde  $a$  es la distancia de salto o migración de una posición de equilibrio a otra[m].

$$J \propto a \Gamma (c_1 - c_2) \quad (3.17)$$

Con esta expresión se puede obtener una expresión semejante a la primer solución de Fick, ecuación 3.14, de donde se infiere que el coeficiente de difusión está determinado por la probabilidad de saltos y la distancia entre ellos como se presenta en la ecuación 3.18.

$$D \propto a^2 \Gamma \quad (3.18)$$

Es posible obtener una relación más detallada del coeficiente de difusión al considerar los dos términos que rigen a la probabilidad de migración. El primero de ellos está relacionado con la probabilidad con la que un ion cambie de un estado de mínima energía a otro sitio con energía similar,  $p$ , la cual obedece una distribución del tipo Maxwell-Boltzmann donde la energía de migración,  $E_m$  [ $J/mol$ ] [ $eV$ ], es la altura de la barrera energética que el átomo debe superar para cambiar de sitio,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y tiene un valor de  $1.3806488 J/K$  o de  $8.6173324 eV/K$ , y  $T$  es la temperatura en Kelvin [ $K$ ]; la expresión de esta probabilidad se presenta en la ecuación 3.19.

$$p = \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

El segundo término que define la cantidad de migraciones en la red es la frecuencia,  $\nu$  [ $Hz$ ], con la cual los iones intentan migrar a otro sitio, esta frecuencia está asociada a la cantidad de vibraciones atómicas en el cristal y está en el orden de 10 THz (Tilley, 2004). De tal forma que la probabilidad de migración tiene una relación que se presenta en la ecuación 3.20.

$$\Gamma \propto \nu \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

La descripción total de la difusión también toma en cuenta la cantidad de rutas por las que se puede desplazar el ion dentro de la red, para ello se introduce una constante adimensional,  $g$ , en la expresión de difusión, la cual indica el inverso de la cantidad de rutas de migración que puede tener dicho fenómeno, ecuación 3.21.

$$D = ga^2v \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

La frecuencia de intentos de salto, la dimensionalidad y la longitud de salto son constantes durante la difusión, para agrupar estos términos se introduce una constante que se denominará  $D_0 \left[\frac{m^2}{s}\right]$ , obteniendo así el coeficiente de difusión como función de la temperatura, ecuación 3.22.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

### 3.4.2. Mecanismos de difusión

La difusión de los iones dentro de cristales depende de la población de defectos puntuales (Tilley, 2008), como lo son las vacancias e intersticios, por esa razón se hablará de los mecanismos: difusión de vacancias, difusión intersticial y difusión intersticio-vacancia.

#### Difusión de vacancias

Es conocido como difusión indirecta, debido a que un ion de sitio normal migra hacia un sitio vacante cercano y esto corresponde a una migración indirecta de la vacancia, por lo que uno puede enfocarse en el movimiento del ion o en el movimiento de la vacancia. El camino que tome esta difusión iónica dependerá de la estructura del cristal. En la figura 3.21 se visualiza este mecanismo de difusión.

#### Difusión intersticial

También es conocida como difusión directa, la difusión intersticial corresponde a la migración de un átomo o ion que se encuentra en un sitio intersticial, ya sea por ser un dopante, una impureza o un intersticio propio del sistema, hacia otro sitio intersticial cercano. En la figura 3.22 se encuentra un ejemplo de cómo es el mecanismo de difusión intersticial.



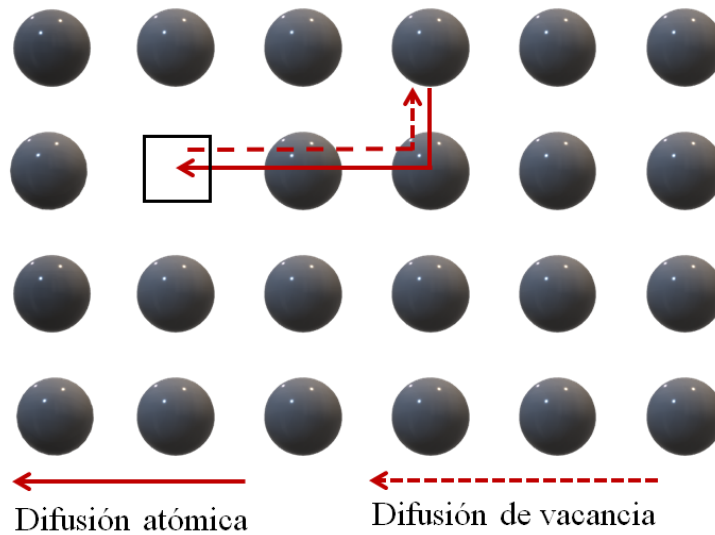


Figura 3.21: Esquema de la difusión de vacancias en un cristal.

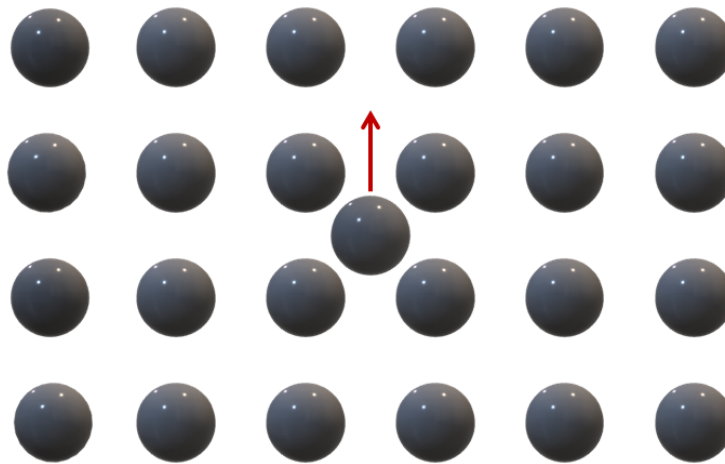


Figura 3.22: Esquema de la difusión intersticial en un cristal.

### Difusión intersticio-vacancia

Por último, la difusión intersticio-vacancia corresponde a una migración de una especie cristalina que se encuentra en un sitio intersticial y se mueve hacia una vacancia cercana, o que por lo contrario, un ion que se encuentra en una posición atómica viaja a un intersticio, generando una vacancia en su sitio de origen; en la figura 3.23 se encuentra un esquema que representa a esta difusión.

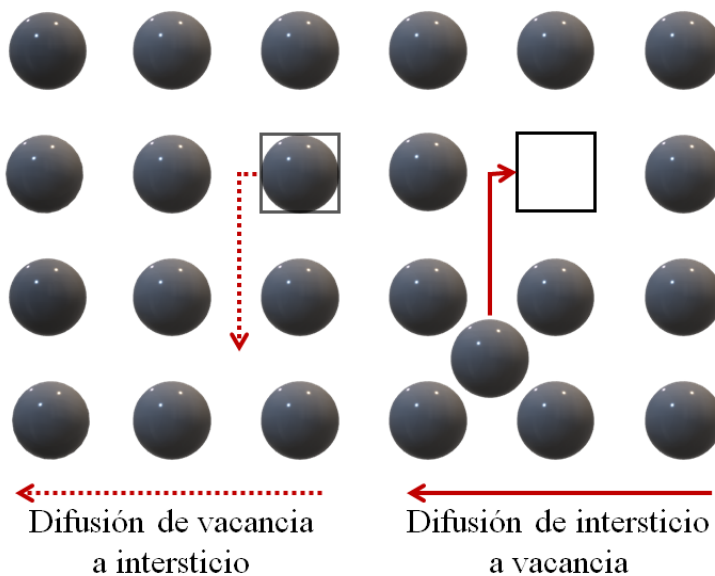


Figura 3.23: Esquema de la difusión intersticio-vacancia en un cristal.

### 3.5. Simulaciones atomísticas

Las técnicas de simulación computacional se han convertido en una herramienta muy valiosa para la ciencia, ayudando en la interpretación experimental; además, el desarrollo de estas técnicas ha propiciado la predicción de propiedades ayudando así al desarrollo experimental (Gale, 1997). En sólidos, sirven como herramientas predictivas aplicables al estudio de diversas propiedades de estado sólido, incluyendo propiedades termodinámicas, además de propiedades estructurales y de transporte (Catlow y MacKrodt, 1982).

En el caso de la determinación de las energías de migración iónica en sólidos cristalinos, es posible utilizar un “nivel de teoría bajo”, como es mediante potenciales de interacción electrostática, si la simulación no requiere de la determinación de alguna propiedad electrónica, lo cual da una ventaja respecto al tamaño del sistema que puede ser estudiado. En el caso de una propiedad electrónica, un “nivel de teoría alto” sería adecuado, esto significaría utilizar una descripción mediante métodos DFT (teoría funcional de la densidad), que es un método costoso a nivel computacional.

El modelado de estructuras cristalinas ha evolucionado; para óxidos y haluros, los mejores modelos se basan en la descripción de iones con un modelo de capa para el tratamiento de la polarización iónica (Gale, 1997).

### 3.5.1. Interacciones interatómicas

Las interacciones interatómicas son la entrada básica en una simulación computacional, ya que éstas determinan el comportamiento general del compuesto de estudio. Las interacciones interatómicas se pueden dividir en dos clases: de largo alcance y de corto alcance.

#### Interacciones de largo alcance

La interacción electrostática de Coulomb es el término energético que domina en los sistemas iónicos, y en el caso de las simulaciones atomísticas se presenta la ecuación 3.23 que corresponde a una interacción tipo Coulomb entre dos iones (ion  $i$  e ion  $j$ ) con cargas  $q_i$  y  $q_j$  [C], con una separación definida por  $r_{ij}$  [m] y donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y tiene un valor de  $8.8541878176 \times 10^{-12} \left[ \frac{C^2}{N m^2} \right]$ .

$$E_{ij}^{\text{coul}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.23)$$

Mientras que la definición de la interacción de largo alcance es simple, calcularla explícitamente sería muy caro computacionalmente debido a que las contribuciones a la energía caen lentamente conforme a la distancia entre iones, esto significa, que por cada ion, sería necesario considerar un gran número de interacciones para computar la interacción global de forma exacta (Cleave, 2006).

Para sistemas de tamaño pequeño o moderado, esta interacción puede determinarse de forma eficiente con el procedimiento de Ewald, donde el inverso de la distancia se reescribe como su transformada de Laplace y separada en dos series convergentes, una para el espacio recíproco, ecuación 3.24 y otra para el espacio real, ecuación 3.25; los términos energéticos,  $E_{\text{recip}}$  y  $E_{\text{real}}$ , presentan unidades de energía por unidad de cantidad de sustancia  $\left[ \frac{J}{mol} \right]$  [eV] y representan la contribución energética de los iones que se encuentran alrededor de un solo ion, y se ve como una distribución de carga en forma de una Gaussiana, y la contribución energética del propio ion se representa por la ecuación 3.26 y mantiene las unidades de energía por unidad de sustancia.

La distribución de la suma entre el espacio real y el espacio recíproco es controlada por el parámetro  $\eta$ ,  $G$  representa al vector de red recíproca,  $q$  es la carga de un ion,  $V$  el volumen de la celda unitaria y  $\text{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij})$  es la función complementaria del error (Gale,

1997).

$$E_{\text{recip}} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi}{V} \sum_G \frac{\exp(-G^2/4\eta)}{G^2} \times \sum_i \sum_j q_i q_j \exp(-iG \cdot r_{ij}) \quad (3.24)$$

$$E_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij})}{r_{ij}} \quad (3.25)$$

$$E_{\text{prop}} = - \sum_i q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \quad (3.26)$$

El potencial de largo alcance entonces es la suma de las ecuaciones 3.24, 3.25 y 3.26, como se indica en la ecuación 3.27.

$$E_{ij}^{\text{largo}} = E_{\text{recip}} + E_{\text{real}} + E_{\text{prop}} \quad (3.27)$$

### Interacciones de corto alcance

Para los materiales iónicos, el potencial de corto alcance que predomina es la energía potencial eléctrica de Buckingham, y es conocido como potencial de dos cuerpos. En el caso de materiales orgánicos, semiconductores, metales y gases inertes existen otros potenciales cortos que modelan mejor las interacciones de esos compuestos.

El potencial de Buckingham consta de los parámetros  $A_{ij}$  [eV],  $\rho_{ij}$  [Å] y  $C_{ij}$  [eV/Å<sup>6</sup>], los cuales son parámetros empíricos ajustables que pueden ser determinados por medio de un ajuste de mínimos cuadrados, tales que reproduzcan de manera más cercana las propiedades macroscópicas del cristal (Gómez-García, 2010). Este potencial de corto alcance consiste en una repulsión exponencial,  $A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij})$ , y un término de atracción entre dos especies,  $C_{ij}/r_{ij}^6$ , tal como se presenta en la ecuación 3.28.

$$E_{ij}^{\text{Buck}} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.28)$$

Una característica fundamental de este modelo es que considera despreciable la interacción catión-catión frente a las interacciones catión-anión y anión-anión (Lewis y Catlow, 1985).

El modelo del potencial de Buckingham es muy bueno para simular una variedad de óxidos cerámicos (Ball, 2006).

El término repulsivo del potencial de Buckingham contabiliza para iones lo suficientemente cercanos para que sus nubes electrónicas se traslapen, este traslape causa dos

efectos. El primer efecto se da porque al aumentar la repulsión entre electrones, disminuye la densidad de energía entre los iones, reduciendo la “protección” o cubierta de los núcleos, y el efecto que causa es un incremento en la energía potencial del sistema (Ball, 2006). El segundo efecto es un resultado del principio de exclusión de Pauli.

El término atractivo describe las fuerzas de dispersión de London. Esto provoca que un ión que tenga un dipolo, inducirá un dipolo en otro ión cercano, y su fuerza de inducción disminuirá al aumentar la distancia con ese ion.

### Polarización electrónica

El modelo más empleado para ajustar la deformación de la nube electrónica, y por el cual se determinan los efectos de polarización dentro del sistema iónico es con el modelo de capas, mejor conocido como “shell model”, propuesto por Dick y Overhauser (Dick y Overhauser, 1958). El ion es modelado por dos especies que son cargas concéntricas, un núcleo (o “core”) con carga  $X$  y una capa (o “shell”) con carga  $Y$ , siendo que la carga del ion es la suma  $X + Y$ ; ambas especies se encuentran conectadas por una fuerza armónica con constante  $k$ , ese resorte representa la facilidad con la que la esfera externa puede ser desplazada del centro del ion, eso significa que representa la deformación de la nube electrónica del ion. La figura 3.24 representa de forma esquemática cómo se ve un ion bajo este modelo.

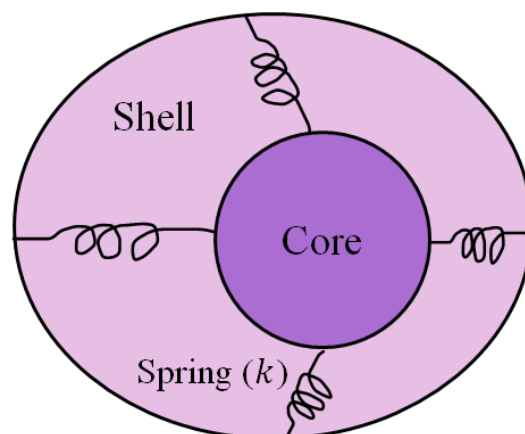


Figura 3.24: Representación de la polarización de un ion mediante el modelo de capas.

## Energía de red

El cálculo de la energía de red se hace a partir de la suma del aporte energético de los potenciales de largo y de corto alcance, como se muestra en la ecuación 3.29, considerando así las interacciones posibles entre todos los iones.

$$E_{\text{red}} = E_{ij}^{\text{largo}} + E_{ij}^{\text{Buck}} \quad (3.29)$$

### 3.5.2. Optimización de la estructura

Teniendo definida la función de energía de red del compuesto, se debe encontrar la configuración espacial de los iones que proporcione la mínima energía interna para el sistema, expresada como  $E$ . Para lograr encontrar el mínimo de energía, se considera un mínimo local, donde en cualquier punto en el espacio del cristal, la energía se puede expandir como una serie de Taylor, tal como se muestra en la ecuación 3.30, donde la primer derivada la definimos como el vector de gradiente,  $g$ , y la segunda derivada es la matriz Hesiana,  $H$ .

$$E(x + \delta x) = E(x) + \frac{\partial E}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (3.30)$$

Esta expresión normalmente es cortada a primer o segundo orden, debido a que cerca de la configuración de mínima energía se conoce que el sistema se comporta armónicamente (Gale y Rohl, 2003).

Si la ecuación 3.30 se trunca a primer orden, la minimización únicamente incluiría calcular la energía y su primer derivada a través de un método de Newton-Raphson, donde esta primer derivada se utiliza para determinar la dirección del movimiento y una línea de búsqueda es usada para determinar la magnitud de la longitud de paso; este proceso se repite hasta la convergencia. Cuando este proceso no es suficiente para hallar la configuración de mínima energía se hace uso del término de segundo orden para determinar un nuevo vector de desplazamiento,  $\Delta x$ , dado por la ecuación 3.31.

$$\Delta x = -H^{-1}g \quad (3.31)$$

La inversión de la matriz  $H$  es el proceso más costoso y tardado en el proceso de minimización de energía, es por este motivo que se considera constante durante un número limitado de iteraciones de la energía y su primer derivada. En el caso de no encontrar un mínimo de energía, todo el proceso de encontrar el inverso de  $H$  es repetido hasta encontrar un valor óptimo.

Este tipo de cálculos no posee dependencia alguna con la temperatura además de considerar la presión constante, entonces las energías estimadas se relacionan con la energía interna del compuesto.

### 3.5.3. Cálculo de defectos puntuales

El estudio de los defectos cristalinos ha sido uno de los temas de mayor interés por parte de las simulaciones atomísticas, ya que muchas de las aplicaciones importantes de los sistemas del estado sólido dependen de la cantidad de defectos.

Existen dos aproximaciones muy utilizadas para el cálculo de defectos en sólidos, el método de superceldas y el método de defectos puntuales (o de cluster de defectos), y ambos métodos tienen sus ventajas y desventajas; el método de defecto puntual es ideal para un límite de dilución infinita del defecto dentro del sólido, mientras que el método de supercelda es más apropiado para grandes concentraciones de defectos, donde exista una interacción significativa entre defectos (Gale y Rohl, 2003). En el caso del método de supercelda, el cálculo de energía relacionada a los defectos es la diferencia entre el estado final e inicial, esto quiere decir que es la diferencia entre la estructura con defectos y la estructura ideal; la supercelda se ve como una celda con mayor número de iones, por lo que sigue un mismo procedimiento para una estructura menor.

Por otro lado, el método de defecto puntual es conocido como el método de Mott-Littleton, debido a sus creadores (Mott y Littleton, 1938). Este modelo distingue tres zonas esféricas cuyo centro se localiza en el defecto cristalino. La región más pequeña se denomina *región 1* (o Zona 1), dentro de ésta las posiciones de los átomos o iones de su inmediata vecindad se ven fuertemente modificadas por la presencia del defecto, a diferencia de la segunda esfera, denominada *región 2a* (o zona 2a), donde el potencial asociado al defecto puede modelarse como un potencial continuo que no afecta, de manera considerable, a las posiciones de los iones dentro de ésta. En la esfera más externa, denominada *región 2b* (zona 2b), los iones se consideran como no afectados

por la presencia del defecto. El tamaño de las regiones es especificado por el radio o el número de iones contenidos en esas regiones (Gómez-García, 2010). En la figura 3.25 se muestra una representación de las regiones del modelo de Mott-Littleton.

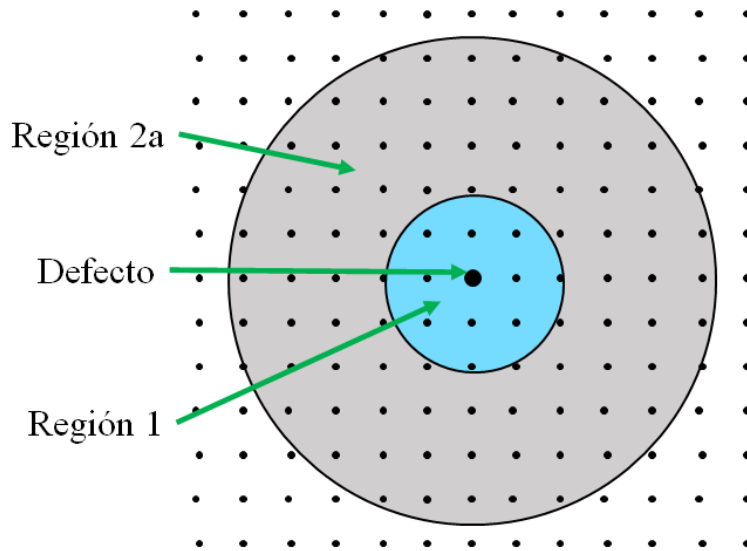


Figura 3.25: Representación de las regiones de Mott-Littleton para el cálculo de defectos.

Los iones de la región 1, interactúan fuertemente con el defecto y se asume que son altamente perturbados, por ello, son relajados explícitamente con respecto a sus coordenadas cartesianas. En contraste, los iones de la región 2a se asume que son débilmente perturbados y sus desplazamientos, junto a una energía de relajación asociada, pueden ser aproximados (Gale y Rohl, 2003).

Podemos expresar la energía total del sistema de las dos regiones como la suma de las contribuciones de las energías de cada región, y la energía entre las regiones, tal como se muestra en la ecuación 3.32,

$$E_{\text{tot}}(x, \xi) = E_{1,1}(x) + E_{1,2}(x, \xi) + E_{2,2}(\xi) \quad (3.32)$$

donde  $E_{1,1}(x)$  representa a la energía de la región 1 como una función de coordenadas cartesianas,  $x$ ,  $E_{2,2}(\xi)$  representa la energía de la región 2 como una función de desplazamientos cartesianos,  $\xi$ , y  $E_{1,2}(x, \xi)$  es la energía de interacción entre las dos regiones. En el caso de  $E_{2,2}(\xi)$ , no se diferencia entre las regiones 2a y 2b y no es posible calcular de forma exacta, al ser la suma de un número infinito de desplazamientos dentro de ambas regiones (Ball, 2006). Si las fuerzas que actúan sobre la región 2 son pequeñas, podemos asumir que los átomos en esta región son puramente armónicos, y



así transformar la ecuación 3.32 en la ecuación 3.33.

$$E_{\text{tot}}(x, \xi) = E_{1,1}(x) + E_{1,2}(x, \xi) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial E_{12}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x \xi \quad (3.33)$$

Que reduce el problema a evaluar la energía de la región 1 y la interacción entre las regiones 1 y 2, sin tener que evaluar directamente la energía de la región 2. Sin embargo, esta es la energía total del sistema, y para calcular la energía del defecto, es mediante una diferencia energética, como se muestra en la ecuación 3.34.

$$E_{\text{defecto}}(x, \xi) = E_{\text{tot}}^d(x, \xi) - E_{\text{tot}}^p(x, \xi) \quad (3.34)$$

Siendo  $E_{\text{tot}}^p(x, \xi)$  la energía ideal de las regiones 1 y 2, y  $E_{\text{tot}}^d(x, \xi)$ , el caso con el defecto.

## 4. Procedimiento

Las simulaciones atómicas se realizaron con el programa GULP (General Utility Lattice Program) versión 5.2 de J. Gale con el sistema operativo Ubuntu 21.04 con núcleo Linux 5.11.0-25-generic, a través de una computadora con procesador Intel CometLake-S i7-10700 con velocidad 2.90 GHz - 4.80 GHz y con 16 GB en memoria RAM.

Para modelar un sistema cristalino, en este caso el compuesto  $\text{YAlO}_3$ , utilizando el software GULP, es necesario realizar una serie de pasos, dependiendo de qué se requiera modelar; en todos los casos el paso principal es optimizar la estructura cristalina para utilizar las coordenadas y parámetros optimizados en los demás pasos de la simulación, por lo que es muy importante seleccionar los parámetros que modelan las interacciones iónicas y que permiten la construcción de la estructura cristalina.

Para conocer los potenciales adecuados, fue necesario comparar entre varias fuentes y escoger aquellos que simulen lo mejor posible a la red cristalina reportada por Diehl y Brandt (1975). Los potenciales utilizados en este trabajo para simular a la estructura del  $\text{YAlO}_3$  fueron tomados de la bibliografía y son una combinación de dos fuentes: Y–O y O–O (Ruiz-Trejo *et al.*, 1999), y Al–O (Bush *et al.*, 1994), y se presentan en la tabla 4.1; en el caso del parámetro  $\rho$  para las interacciones Y–O y Al–O se presenta con más cifras significativas debido a un ajuste realizado para aproximar las posiciones y parámetros de red a los valores reportados, el ajuste se realizó mediante un método de mínimos cuadrados con GULP.

Una vez teniendo los parámetros y coordenadas atómicas que describen a la red cristalina, así como la energía de red del cristal, es posible continuar con el proceso de simulación.

En el caso del planteamiento de rutas de migración iónica, es importante conocer los defectos que permiten la formación de vacancias y/o intersticios que actúen como sitios

Par iónico	$A$ [eV]	$\rho$ [Å]	$C$ [eV/Å <sup>6</sup> ]	Átomo	$Y^+$ [ e ]	$k_{\text{spring}}$ [eV/Å <sup>2</sup> ]
Y–O	1310.000	0.350865	0.0	Y	0.0000	99999.00
Al–O	2409.505	0.275805	0.0	Al	0.0430	403.98
O–O	22764.300	0.1490	43.0	O	0.2389	42.00

Tabla 4.1: Parámetros de Buckingham usados para la optimización de la estructura cristalina del YAIO<sub>3</sub>.

de migración; en este caso se utiliza el método de Mott-Littleton para generar defectos puntuales dentro del cristal, por lo que se necesita determinar los radios óptimos de las regiones 1 y 2a de este método.

Para determinar los radios del modelo, se deben escoger defectos puntuales y comparar el comportamiento de la energía de cada defecto para determinar los radios óptimos, en este caso se escogieron las vacancias de O e Y, pero también puede realizarse con la especie Al, lo importante es identificar que las regiones a escoger funcionen con más de un sitio cristalográfico.

Para determinar ambos radios, se comienza con el radio de la región 1, donde se mantiene a la región 2a lo suficientemente grande, en esta determinación se escogió un tamaño de 40 Å para que al variar el radio de la zona 1 se construya un gráfico de energía respecto al tamaño de la región y sea posible encontrar un comportamiento constante en la energía de los defectos.

Una vez se conoce el radio efectivo de la región 1, el proceso de determinar el tamaño de la región 2a es similar, dejando a la región 1 con el radio escogido. Para determinar el radio de la región 2a se recomienda empezar con un valor de dos veces el radio de la región 1 para evitar algún error en el cálculo de energía.

Una vez escogidos los radios de las regiones del método de Mott-Littleton, con la información estructural se debe plantear algunas posiciones intersticiales y vacancias para realizar los cálculos de defectos puntuales y es necesario determinar las energías de estos defectos:  $V_Y'''$ ,  $V_{Al}'''$ ,  $V_{O_1}''$ ,  $V_{O_2}''$  y  $O_i''$ .

Cada uno de los defectos puntuales tiene una energía asociada, sin embargo, se sabe que existen tipos de defectos que permiten la formación de los defectos puntuales, como lo son los defectos Schottky y Frenkel, por esta razón, es necesario conocer cual de estos tipos de defectos predominan en el cristal.

Para determinar la energía de formación de los defectos cristalinos, se pueden ver a las

reacciones de formación de defectos expresadas en las ecuaciones 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 presentadas en la página 29, donde la energía del proceso se puede plantear a partir de la ecuación 4.1.

$$E_{\text{proceso}} = \sum E_{\text{productos}} - \sum E_{\text{reactivos}} \quad (4.1)$$

En el caso de las formaciones de defectos Schottky y Frenkel, se parte de una celda ideal que no aporta energéticamente, por lo tanto, la energía de formación de estos defectos solo considera la suma de los términos energéticos relacionados a los defectos puntuales, teniendo así a las ecuaciones 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6, que corresponden, respectivamente, a las energías de formación de los defectos Schottky, Frenkel de Y, Frenkel de Al, Frenkel de O<sub>1</sub> y Frenkel de O<sub>2</sub>.

$$E_{\text{Schottky}} = E_{V_Y''''} + E_{V_{Al}''''} + E_{V_{O_1}''} + 2E_{V_{O_2}''} + E_{YAlO_3} \quad (4.2)$$

$$E_{\text{Frenkel Y}} = E_{V_Y''''} + E_{Y_i''''} \quad (4.3)$$

$$E_{\text{Frenkel Al}} = E_{V_{Al}''''} + E_{Al_i''''} \quad (4.4)$$

$$E_{\text{Frenkel O}_1} = E_{V_{O_1}''} + E_{O_i''} \quad (4.5)$$

$$E_{\text{Frenkel O}_2} = E_{V_{O_2}''} + E_{O_i''} \quad (4.6)$$

Sin embargo, para comparar cuál defecto predomina en la estructura cristalina, es necesario normalizar las energías entre el número de defectos totales, es por ello que para el defecto Schottky se debe normalizar entre 5 defectos: 1 vacancia de Y, 1 vacancia de Al, 1 vacancia de O<sub>1</sub> y 2 vacancias de O<sub>2</sub>; y en el caso de los defectos tipo Frenkel, se normaliza entre 2 defectos: una vacancia y un intersticio, teniendo así a las ecuaciones 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11.

$$\frac{E_{\text{Schottky}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{5} \left( E_{V_Y''''} + E_{V_{Al}''''} + E_{V_{O_1}''} + 2E_{V_{O_2}''} + E_{YAlO_3} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{E_{\text{Frenkel Y}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{2} \left( E_{V_Y''''} + E_{Y_i''''} \right) \quad (4.8)$$

$$\frac{E_{\text{Frenkel Al}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{2} \left( E_{V_{Al}''''} + E_{Al_i''''} \right) \quad (4.9)$$

$$\frac{E_{\text{Frenkel } O_1}}{\text{defecto}} = \frac{1}{2} (E_{V_{O_1}^{\bullet\bullet}} + E_{O_i''}) \tag{4.10}$$

$$\frac{E_{\text{Frenkel } O_2}}{\text{defecto}} = \frac{1}{2} (E_{V_{O_2}^{\bullet\bullet}} + E_{O_i''}) \tag{4.11}$$

Y se conoce que el defecto predominante en el compuesto iónico es el de tiene la menor energía de formación debido a la ecuación 4.12 que corresponde la relación de la fracción de defectos en un cristal,  $f_{\text{defectos}}$ , que es una medida de la concentración de los defectos en la estructura cristalina, que presenta una magnitud de número de defectos por número de sitios de red; esta de fracción de defectos presenta una distribución tipo Boltzmann.

$$f_{\text{defectos}} \sim \exp\left(-\frac{E_{\text{defecto}}}{K_B T}\right) \tag{4.12}$$

Al conocer el tipo de defecto favorable dentro de la red cristalina, es posible plantear las migraciones iónicas dentro de la red, para esto se debe escoger las posiciones iniciales y finales de estas migraciones, y plantear una ruta favorable dentro del cristal; el esquema general para la determinación de los perfiles de migración se presenta en la figura 4.1.

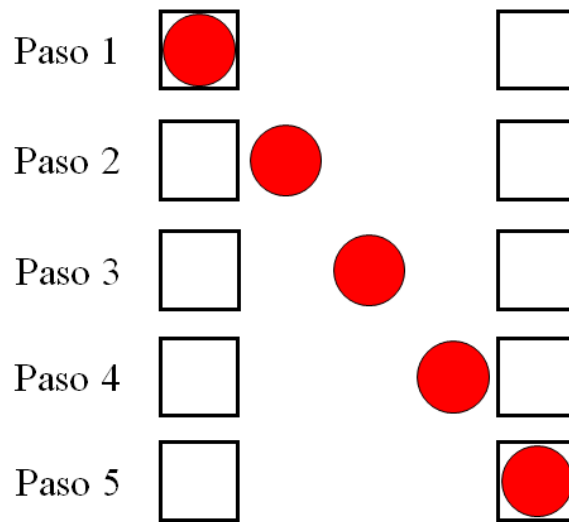


Figura 4.1: Esquema para el cálculo de las migraciones iónicas.

En la figura 4.1 los cuadrados representan a los sitios de partida y llegada de los iones, sean vacancias o intersticios y el círculo representa a la posición del ion móvil a lo largo del proceso de migración.

Por otra parte, se realizó el cálculo de la energía de dopaje utilizando las especies  $Ca^{2+}$ ,

Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> como cationes que sustituyen las posiciones de los iones Y<sup>3+</sup> y/o Al<sup>3+</sup>; para el cálculo de la energía de dopaje se plantean los métodos de supercelda y defecto puntual (M-L). Para ambos casos es necesario seleccionar los potenciales adecuados que simulen a la interacción del catión dopante con el ión óxido utilizando las interacciones O–O usadas para construir al compuesto YAIO<sub>3</sub>, para esto se debe optimizar la estructura cristalina del óxido correspondiente, y aquellos parámetros que den un celda lo más cercana a la reportada, son los que se mantienen. Los parámetros utilizados para modelar las interacciones catión –O se presentan en la tabla 4.2, y se tomaron de: Ca–O y Mg–O (Lewis y Catlow, 1985), Zn–O (Binks, 1994) y Na–O (Jackson y Catlow, 1988).

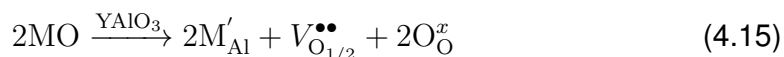
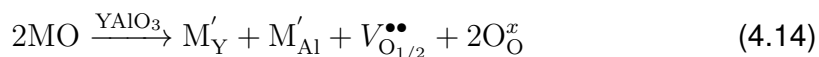
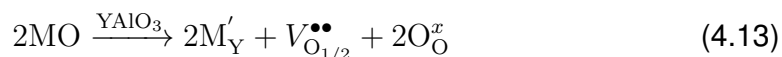
Par iónico	$A [eV]$	$\rho [\text{Å}]$	$C [eV/\text{Å}^6]$	$Y^+ [ \epsilon ]$	$k_{\text{spring}} [eV/\text{Å}^2]$
Ca–O	1228.900	0.3372	0.0	0.7400	34.00
Mg–O	821.600	0.3242	0.0	0.0000	99999.00
Zn–O	529.700	0.3581	0.0	2.0000	-
Na–O	1226.840	0.3065	0.0	0.0000	99999.00

Tabla 4.2: Parámetros de Buckingham para las interacciones Dopante-O.

Para determinar la energía de dopaje los planteamientos para los métodos de defecto puntual y supercelda se presenta a continuación:

- En el método de defecto puntual es necesario plantear las ecuaciones de formación de defecto.

Para plantear la inclusión del catión dopante a la estructura cristalina del YAIO<sub>3</sub>, se debe partir de la especie MO, que es el óxido del catión con número de oxidación 2+, M<sup>2+</sup>; el catión M<sup>3+</sup> al incorporarse en la estructura cristalina del compuesto YAIO<sub>3</sub>, sustituye a los cationes Y<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>, M'<sub>Y</sub> y M'<sub>Al</sub>, y debido a la compensación de carga, se genera una vacancia de oxígenos estructurales, V<sub>O<sub>1/2</sub></sub><sup>••</sup>, tal como se indica en las reacciones indicadas por las ecuaciones 4.13, 4.14 y 4.15.



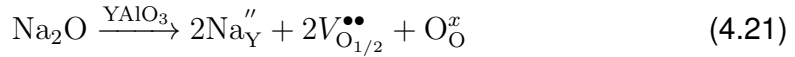
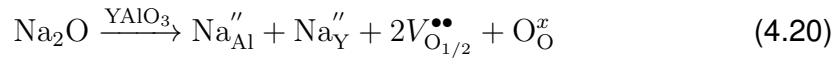
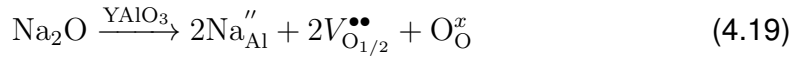
Sin embargo, para conocer la energía de dopaje las reacciones que indican el proceso de dopaje deben pasarse a términos energéticos y dividirse entre el número total de defectos puntuales para obtener una energía normalizada, que corresponde a la energía del proceso; estas relaciones se presentan en las ecuaciones 4.16, 4.17 y 4.18.

$$\frac{E_{\text{dopaje M,Y,Y}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{3} \left( 2E_{M'_Y} + E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - 2E_{MO} \right) \quad (4.16)$$

$$\frac{E_{\text{dopaje M,Y,Al}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{3} \left( E_{M'_Y} + E_{M'_{Al}} + E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - 2E_{MO} \right) \quad (4.17)$$

$$\frac{E_{\text{dopaje M,Al,Al}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{3} \left( 2E_{M'_{Al}} + E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - 2E_{MO} \right) \quad (4.18)$$

Además, para el dopaje con  $\text{Na}^+$ , se plantean las reacciones 4.19, 4.20 y 4.21 que indican el proceso de dopaje con este catión; en estas reacciones los términos  $\text{Na}''_Y$  y  $\text{Na}''_{Al}$  indican la sustitución de los cationes  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  por el dopante  $\text{Na}^+$ , para generar dos vacancias de  $\text{O}^{2-}$ ,  $V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}$ .



Las ecuaciones 4.19, 4.20 y 4.21 se pueden reescribir en términos energéticos y normalizar con el número de defectos puntuales involucrados durante el proceso, obteniendo las ecuaciones 4.22 y 4.23 4.24.

$$\frac{E_{\text{dopaje Na,Y,Y}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{4} \left( 2E_{\text{Na}''_{Al}} + 2E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - E_{\text{Na}_2\text{O}} \right) \quad (4.22)$$

$$\frac{E_{\text{dopaje Na,Y,Al}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{4} \left( E_{\text{Na}''_{Al}} + E_{\text{Na}''_Y} + 2E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - E_{\text{Na}_2\text{O}} \right) \quad (4.23)$$

$$\frac{E_{\text{dopaje Na,Al,Al}}}{\text{defecto}} = \frac{1}{4} \left( 2E_{\text{Na}''_Y} + 2E_{V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}} - E_{\text{Na}_2\text{O}} \right) \quad (4.24)$$

- Para el método de supercelda se debe simular a la red cristalina como una celda primitiva con grupo espacial No. 1, por esto es necesario indicar todas las posiciones atómicas de los átomos dentro de la supercelda. Para que la comparación

entre agentes dopantes sea posible, se deben usar las mismas posiciones para los iones dopantes y vacancias que se generan debido a la inclusión de un dopante aliovalente de menor valencia.

La energía de sustitución corresponde a la diferencia energética entre la red simulada con defectos y la red sin defectos, como se muestra en la ecuación 4.25.

$$E_{\text{sustitución}} = E_{\text{red,defectos}} - E_{\text{red,ideal}} \quad (4.25)$$

Esta energía de sustitución indica el costo energético de incorporar un ión a la estructura cristalina, para determinar la energía de dopaje, se debe considerar la ruptura del compuesto MO, tal como se muestra en la ecuación 4.26.

$$E_{\text{dopaje}} = E_{\text{sustitución}} - 2E_{\text{MO}} \quad (4.26)$$

El número que multiplica a la energía de red del compuesto MO permite un balance estequiométrico del número de cationes que se incorporan al cristal  $\text{YAIO}_3$ , siendo dos cationes para generar una vacancia de O, un proceso similar al modelo de defecto puntual.



## 5. Resultados y Discusión

### 5.1. Optimización de la celda unitaria

Para modelar al sistema  $\text{YAlO}_3$ , se compararon diferentes potenciales y combinaciones de potenciales y se escogieron los reportados por (Ruiz-Trejo *et al.*, 1999) y (Bush *et al.*, 1994); sin embargo, fue necesario realizar un ajuste matemático del potencial  $\rho$  para las interacciones Al–O y Y–O de los parámetros correspondientes, debido a que este parámetro modela a la repulsión entre el par iónico y ajusta la distancia de enlace entre las especies, mejorando así la optimización de la estructura perovskita del compuesto  $\text{YAlO}_3$  reportado por Diehl y Brandt (Diehl y Brandt, 1975). En la tabla 5.1 se presentan los parámetros utilizados antes y después del ajuste matemático.

Parámetros	$A$ [eV]	$\rho$ [Å]	$C$ [eV/Å <sup>6</sup> ]	$Y^+$ [ e ]	$k_{\text{spring}}$ [eV/Å <sup>2</sup> ]
Reportados	Y–O	1310.000	0.3561	0.0	99999.00
	Al–O	2409.505	0.2649	0.0	403.98
	O–O	22764.300	0.1490	43.0	42.00
Ajustados	Y–O	1310.000	0.350865	0.0	99999.00
	Al–O	2409.505	0.275805	0.0	403.98
	O–O	22764.300	0.1490	43.0	42.00

Tabla 5.1: Comparación de los potenciales de Buckingham utilizados para modelar a la estructura del  $\text{YAlO}_3$ .

El programa GULP, al momento de optimizar las estructuras cristalinas, utiliza posiciones fijas y posiciones móviles para mantener las operaciones de simetría características del grupo puntal de posición cristalina; en el caso del compuesto de estudio, las posiciones fijas corresponden a los átomos estructurales Y, con “y” en la coordenada (0.2500), Al en las coordenadas (0.0000, 0.0000, 0.0000) y  $O_1$  en la posición “y” con la coordenada (0.2500). La comparación de cómo se modela a la celda unitaria utilizando los pará-

metros de Buckingham señalados, se observa en la tabla 5.2, donde se comparan los parámetros de red y coordenadas atómicas entre la estructura reportada por R. Diehl y G. Brandt y las estructuras optimizadas con los parámetros con y sin los ajustes matemáticos.

Parámetro	Reportada	Potenciales reportados	Potenciales ajustados	
a [Å]	5.330	5.136	5.274	
b [Å]	7.375	7.263	7.406	
c [Å]	5.180	5.136	5.223	
V [Å <sup>3</sup> ]	203.619	191.575	204.031	
Y	x	0.0526	0.0000	0.0268
	z	0.4896	0.5000	0.4962
O <sub>1</sub>	x	0.4750	0.5000	0.4717
	z	0.5860	0.5000	0.5754
O <sub>2</sub>	x	0.2930	0.2500	0.2895
	y	0.0440	0.0000	0.0396
	z	0.2040	0.2500	0.2093

Tabla 5.2: Comparación entre parámetros de red y coordenadas atómicas para para la celda unitaria reportada y las celdas optimizadas utilizando los potenciales reportados y ajustados.

Para realizar una comparación más detallada, en la tabla 5.3 se presenta la diferencia entre los parámetros descriptivos de las estructuras optimizadas respecto a la estructura reportada del compuesto de estudio en este trabajo; las diferencias positivas indican que el valor optimizado se encuentra por encima del valor reportado, y las negativas indican que los valores optimizados se encuentran por debajo de los reportados. El interés de estas comparaciones es determinar los potenciales que proporcionen una diferencia mínima en magnitud, por lo que el signo no influye, lo importante es la cercanía con el valor reportado, y se debe escoger a aquellos potenciales que determinen lo más exacto posible las posiciones y los parámetros de red cristalina.

Los parámetros escogidos deben simular lo mejor posible a la distorsión presente en la estructura de la estructura cristalina del YAIO<sub>3</sub>, para ello es posible determinar el ángulo entre los octaedros AIO<sub>6</sub>, la estructura reportada por Diehl y Brandt (1975) posee un ángulo de 151.69 ° como se muestra en la figura 5.1.

También se muestran las celdas unitarias de la estructura optimizada con los potenciales reportados, teniendo un ángulo entre octaedros de 179.99 ° (figura 5.2), y la estructura

Parámetro	Potenciales reportados	Potenciales ajustados
a [Å]	-0.194	-0.056
b [Å]	-0.112	0.031
c [Å]	-0.044	0.043
V [Å <sup>3</sup> ]	-12.044	0.412
Y	x	-0.0526
	z	0.0104
O <sub>1</sub>	x	0.0250
	z	-0.0860
O <sub>2</sub>	x	-0.0430
	y	-0.0440
	z	0.0460

Tabla 5.3: Diferencia entre los parámetros de red y posiciones atómicas entre las celdas optimizadas utilizando los potenciales reportados y ajustados, y la celda unitaria reportada.

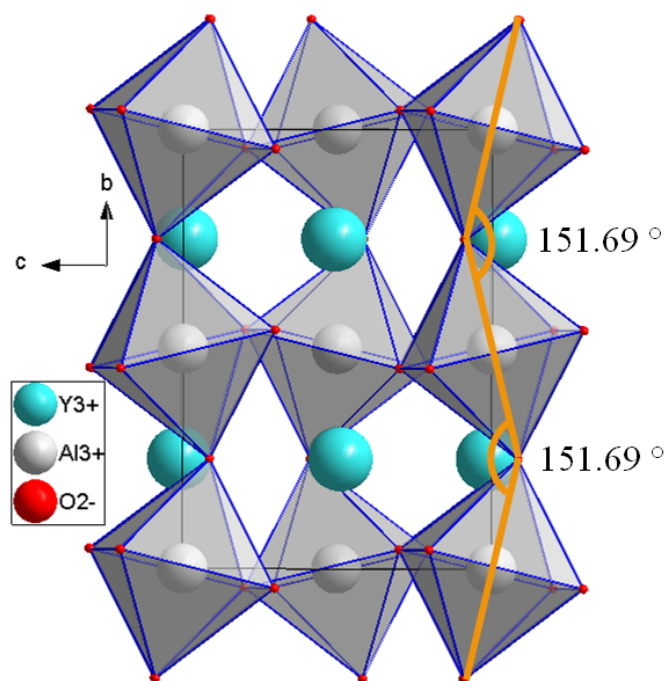


Figura 5.1: Celda unitaria de la estructura reportada de YAP y el ángulo entre los poliedros  $\text{AlO}_6$ .

con potenciales reportados, teniendo una inclinación de  $154.37^\circ$  entre los poliedros (figura 5.3).

Comparando los potenciales, según la tabla 5.3, y las figuras 5.2 y 5.3 es posible observar que las estructuras optimizadas difieren en la forma en que los átomos se distribuyen, presentando coordenadas atómicas diferentes. En el caso de la estructura optimizada

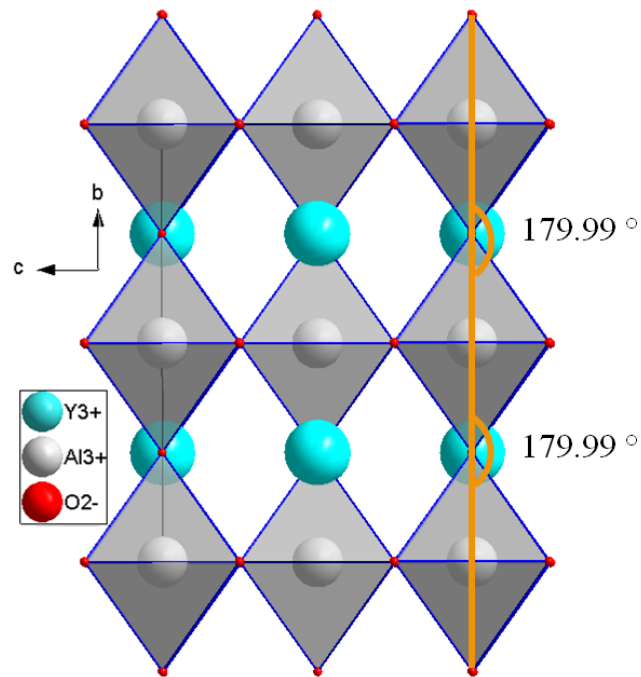


Figura 5.2: Celda unitaria de la estructura optimizada con los potenciales reportados, con un ángulo entre los poliedros  $\text{AlO}_6$  de  $179.99^\circ$ .

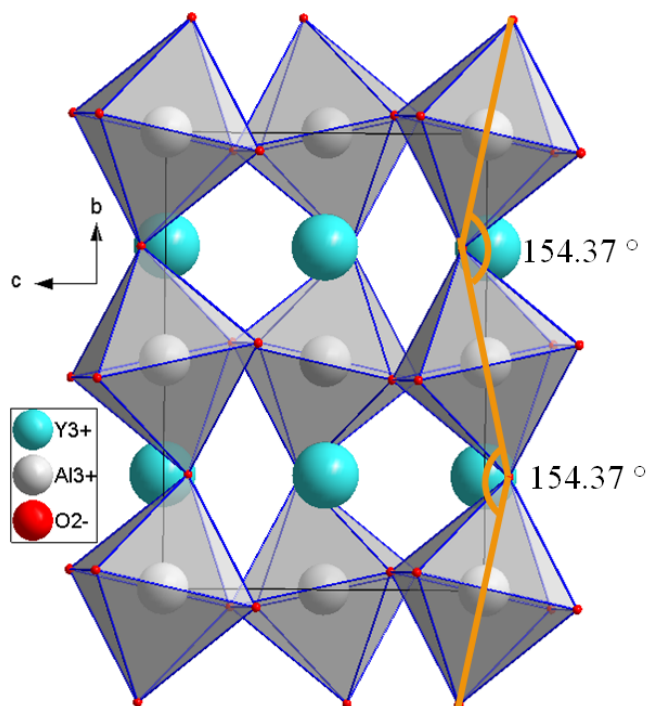


Figura 5.3: Celda unitaria de la estructura optimizada con los potenciales ajustados, con un ángulo entre los poliedros  $\text{AlO}_6$  de  $154.37^\circ$ .

con los parámetros reportados, se asemeja a una estructura tipo perovskita sin inclinación, sin embargo, en la estructura optimizada con los potenciales ajustados, la inclinación de los octaedros es de  $2.68^\circ$  mayor respecto a la estructura reportada; esto indica

que el ajuste del potencial  $\rho$  permite modificar las distancias entre iones de tal forma que la celda cristalina se asemeje a la estructura esperada.

Por otra parte, una ventaja de realizar la simulación de un cristal iónico mediante simulaciones atomísticas por GULP, es calcular, mediante las interacciones del cristal, la energía de red cristalina; en la tabla 5.4 se presenta la energía de red por fórmula mínima de la estructura cristalina del  $\text{YAIO}_3$  obtenida con los potenciales ajustados, la cuál sirve para la determinación de las energías de formación de tipo de defecto.

Fórmula mínima	Energía de red por fórmula mínima [eV]
$\text{YAIO}_3$	-148.969

Tabla 5.4: Energía de red cristalina para el compuesto  $\text{YAIO}_3$  simulado con los potenciales de Buckingham ajustados.

## 5.2. Cálculo de defectos puntuales y energías de formación de defectos

El cálculo de energía de defectos se realizó con el método de defecto puntual, para ello fue necesario determinar los radios óptimos de las regiones que el modelo utiliza para determinar las energías de defectos en la estructura cristalina.

### 5.2.1. Determinación de los radios óptimos de Mott-Littleton

Para obtener los radios de las regiones 1 y 2a se calculó la formación de las vacancia de  $\text{O}_1$  e Y cuyas coordenadas atómicas se presentan en la tabla 5.5.

Especie	x	y	z
$\text{O}_1$	0.4717	0.2500	0.5754
Y	0.0268	0.2500	0.4962

Tabla 5.5: Posiciones atómicas de las vacancias calculadas para la determinación de los radios de ML.

#### Región 1

En la tabla 5.6 se encuentran los valores de energía, tiempo de cálculo y número de iones para la vacancia de  $\text{O}_1$  al variar el radio de la región 1 y manteniendo la región

2a con un tamaño constante de 40 Å. El número de cifras significativas (cuatro) de los valores de energía de defecto que se muestran para la determinación del tamaño de la región 1 es para enfatizar la diferencia entre las energías calculadas para las vacancias de Y y O<sub>1</sub>.

Radio región 1 [Å]	E [eV]	$t_{\text{cálculo}}$ [min]	Núm. Iones
4	22.9234	0.47	44
6	22.4347	1.20	178
8	22.3349	2.38	424
10	22.3317	3.47	832
11	22.3082	4.48	1072
12	22.3093	6.23	1436
13	22.3034	8.53	1806
14	22.3003	10.57	2298
15	22.3003	13.60	2748

Tabla 5.6: Determinación del radio región 1 para la vacancia de O<sub>1</sub> con radio de región 2a de 40 Å.

En las figuras 5.4 y 5.5 se observan, respectivamente, la variación de la energía y tiempo de cálculo, respecto al radio de la región 1.

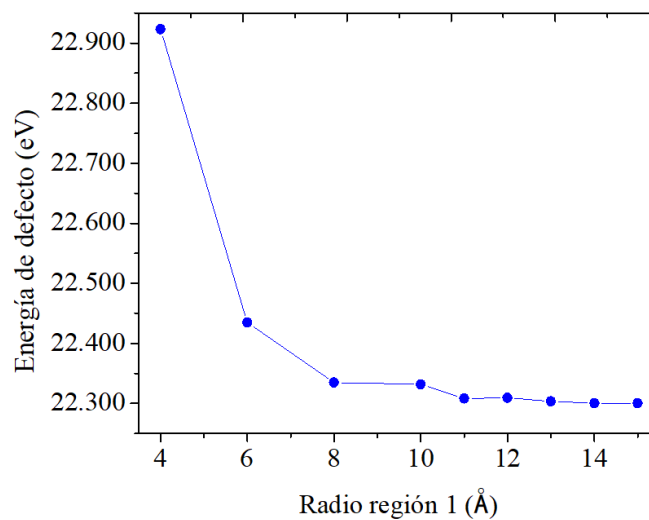


Figura 5.4: Comportamiento de la energía de una vacancia de O<sub>1</sub> respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML.

En la figura 5.4 se observa que la energía de defecto presenta un comportamiento descendente, esto quiere decir, que mientras mayor es el radio de la región 1, menor es la energía, sin embargo, presenta un comportamiento “constante” a partir de un radio de 11 Å, por lo que un radio entre 11 y 15 Å es aceptable. Por otra parte, en la figura

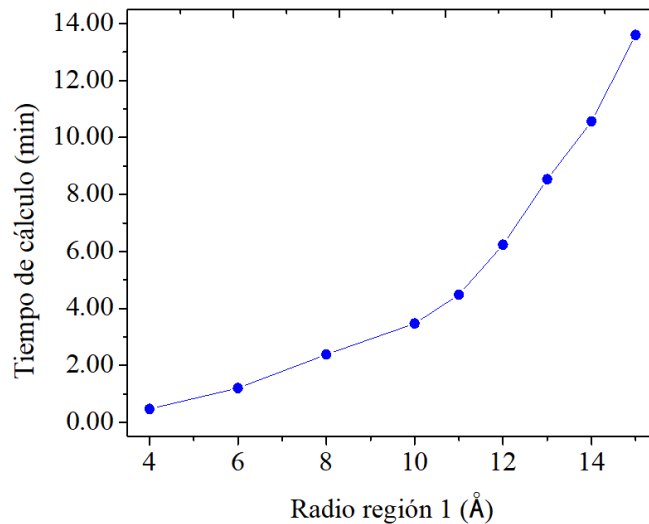


Figura 5.5: Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de  $O_1$  respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML.

5.5 se observa que el tiempo de cálculo aumenta mientras mayor es el radio, y esto se debe al aumento en el número de iones simulados dentro de la región; en la figura 5.6 se muestra la dependencia en el número de iones respecto al radio de la región 1.

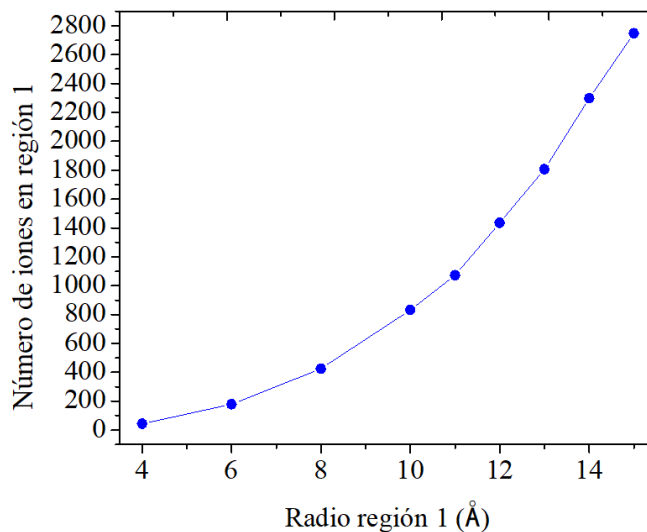


Figura 5.6: Número de iones contenidos en la región 1 para la determinación de los radios del método ML para una vacancia de  $O_1$ .

Para determinar el radio efectivo se debe escoger aquél que proporcione una pequeña variación de energía, y cuyo tiempo de cálculo no sea excesivo, es por esto que se escogió el radio de 14 Å como el óptimo para la vacancia de  $O_1$ , sin embargo es necesario revisar que ese radio sea efectivo para otros defectos.

En el caso de la vacancia de Y se realizó una determinación similar dejando un radio de la región 2a constante a 40 Å; en la tabla 5.7 se encuentran los valores de energía,

tiempo de cálculo y número de iones dentro de la región para la vacancia de Y.

Radio región 1 [ $\text{\AA}$ ]	E [eV]	$t_{\text{cálculo}}$ [min]	Núm. Iones
4	46.4595	0.43	52
6	46.2216	1.33	154
8	46.0601	3.87	412
10	45.9945	4.83	860
11	45.9980	7.22	1072
12	45.9788	10.27	1424
13	45.9704	11.27	1754
14	45.9761	16.78	2270
15	45.9690	21.20	2756
16	45.9690	27.05	3376
17	45.9667	34.62	4052
18	45.9659	43.15	4786

Tabla 5.7: Determinación del radio región 1 para la vacancia de Y con radio de región 2a de 40  $\text{\AA}$ .

Además, se obtuvieron los gráficos de las figuras 5.7, 5.8 y 5.9, que respectivamente corresponden a la variación en la energía de defecto, el tiempo de cálculo y al número de iones simulados, respecto al tamaño de la región 1.

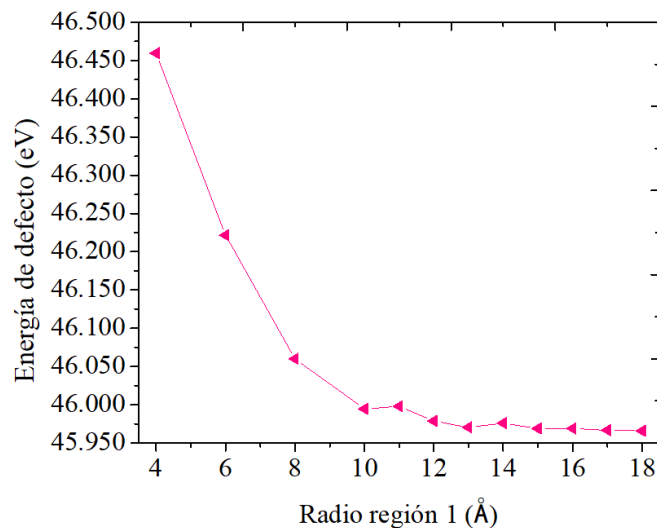


Figura 5.7: Comportamiento de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML.

La variación en la energía de defecto que se muestra en la figura 5.7, determina que a partir de un radio de 13  $\text{\AA}$  se tiene una energía “constante” y mientras mayor es el radio, ese comportamiento se mantiene, por lo tanto, es válido escoger un radio de 14  $\text{\AA}$  como el radio efectivo de la región 1.



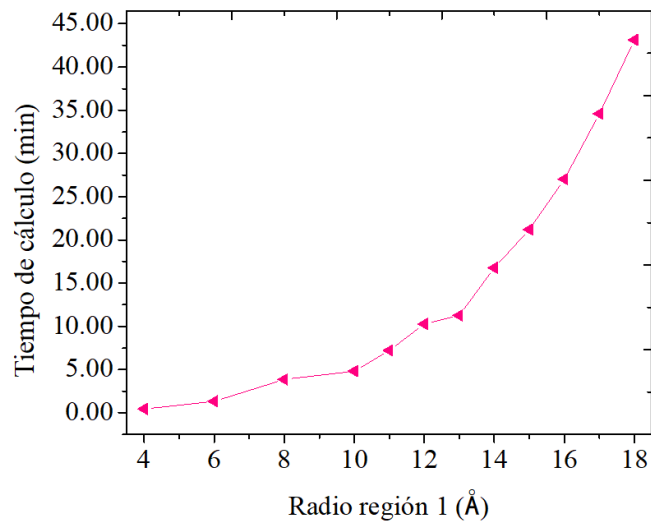


Figura 5.8: Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 1 del método ML.

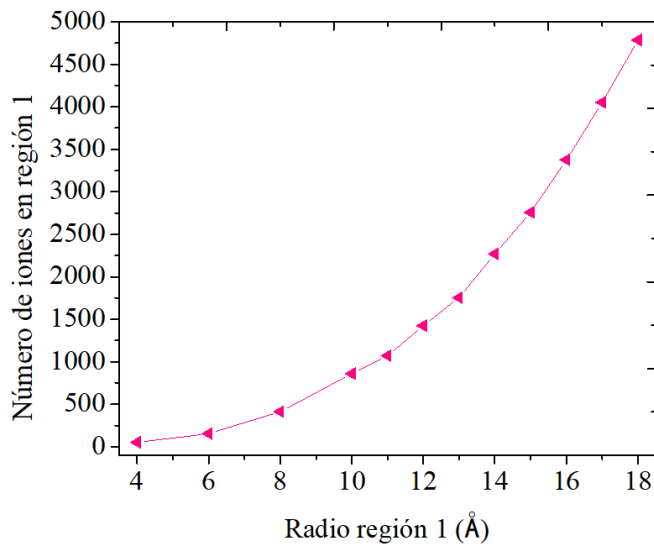


Figura 5.9: Número de iones contenidos en la región 1 para la determinación de los radios del método ML para una vacancia de Y.

### Región 2a

Se realizó un tratamiento similar para determinar el radio de la región 2a, donde se mantuvo constante el radio de la región 1 a 14 Å, y se varió el radio de la región 2a comenzando con 20 Å hasta llegar a 40 Å; en la tabla 5.8 es posible observar los valores de la energía de defecto de las vacancias de  $O_1$  e Y, así como el tiempo de cálculo y número de iones contenidos dentro de la región que se varía su tamaño. Al igual que en la determinación del tamaño de la región 1, se utiliza un mayor número de cifras significativas (en este caso cinco) para enfatizar la diferencia entre los valores de energía

de defecto determinados.

Radio región 2a [Å]	Vacancia O <sub>1</sub>		Vacancia Y	
	E [eV]	t <sub>cálculo</sub> [min]	E [eV]	t <sub>cálculo</sub> [min]
20	22.30045	4.52	45.97680	3.77
22	22.30031	4.63	45.97655	4.17
24	22.30031	5.95	45.97643	4.93
26	22.30026	8.58	45.97608	5.87
28	22.30026	9.57	45.97609	6.85
30	22.30027	9.65	45.97609	8.48
33	22.30027	12.32	45.97609	10.10
35	22.30027	14.40	45.97610	11.95
38	22.30027	18.67	45.97609	15.82
40	22.30027	22.67	45.97610	16.78
43	22.30027	25.92	45.97610	20.57
45	22.30027	41.78	45.97610	23.18
48	22.30027	37.20	45.97610	27.55
50	22.30027	40.43	45.97610	31.40

Tabla 5.8: Determinación del radio de la región 2a al tener un radio de región 1 constante a 14 Å.

En La figura 5.10 se visualiza el gráfico de energía de defecto respecto al radio de la región 2a, en éste, el cambio en la energía es mínimo, y el comportamiento constante se muestra a partir de un radio de 30 Å, por otra parte, en la figura 5.11, se muestra la relación de tiempo de cálculo con el radio de la zona; para un radio de 45 Å se tiene un tiempo mayor al esperado según el comportamiento ascendente, esto se debe a que para esas condiciones, la determinación de la matriz Hessiana requirió de un mayor número de pasos de iteración, por lo que no se recomienda utilizar un radio entre 45 y 50 Å para evitar posibles retrasos en los cálculos. Debido a que la diferencia en la energía del defecto es muy pequeña, se escogió un radio de 30 Å como el radio efectivo.

Además, en el caso de la vacancia de Y, se muestra el comportamiento de la energía de defecto en la figura 5.12, en este caso la energía constante se dá a partir de 26 Å, por lo que un radio de 30 Å es una buena opción. Por parte del tiempo de cálculo, se muestra la figura 5.13, cuyo comportamiento es el esperado para todos los radios con un aumento progresivo.

Los radios de Mott-Littleton 14 Å para la región 1 y 30 Å para la región 2a son radios ideales para realizar los cálculos de defectos sin que sean zonas tan grandes para que

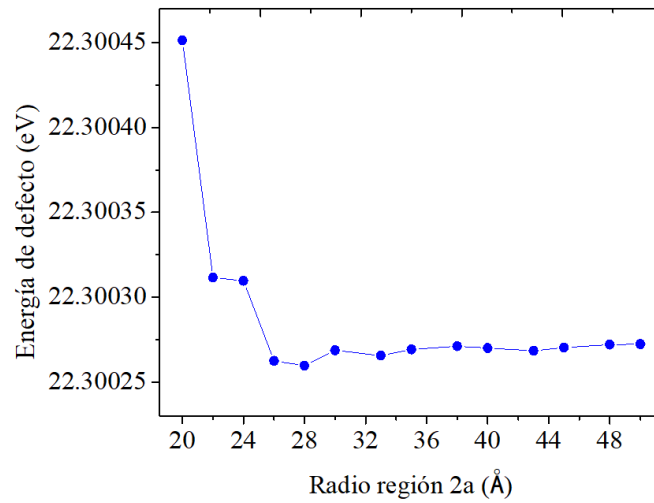


Figura 5.10: Comportamiento de la energía de una vacancia de  $O_1$  respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML.

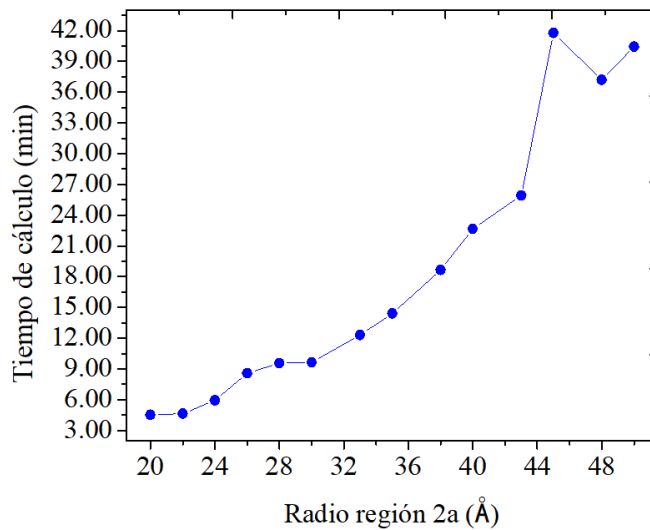


Figura 5.11: Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de  $O_1$  respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML.

el tiempo de cálculo sea excesivo; esos radios son los que se utilizaron para el cálculo de los defectos puntuales y las migraciones iónicas.

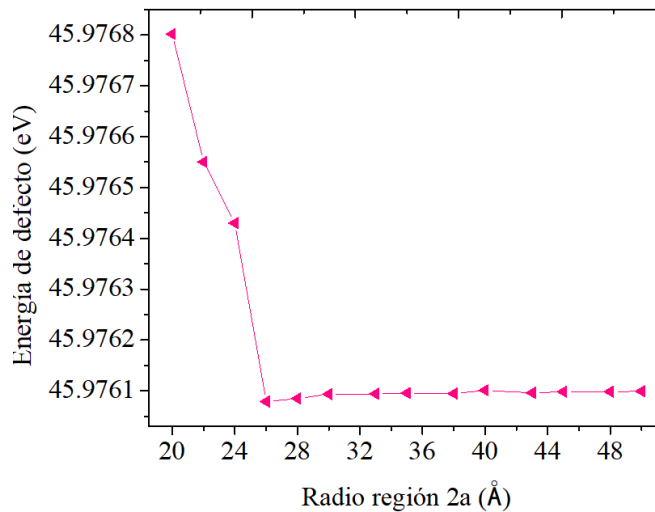


Figura 5.12: Comportamiento de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML.

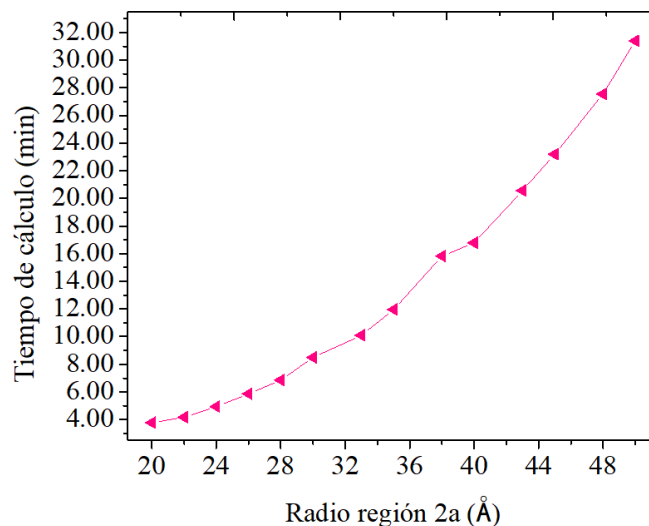


Figura 5.13: Comportamiento del tiempo de cálculo de la energía de una vacancia de Y respecto a la variación del radio de la región 2a del método ML.

### 5.2.2. Energías de formación de defectos

Los defectos puntuales que se involucran en los defectos tipo Schottky y Frenkel para la perovskita  $YAlO_3$  son las vacancias e intersticios de los iones  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O_1^{2-}$  y  $O_2^{2-}$ ; las posiciones de cada uno de los defectos puntuales utilizados para determinar las energías de formación se muestran en la tabla 5.9.

En la tabla 5.10 se encuentran los valores de energía relacionados a los defectos puntuales de intersticio y vacancia.

Con estos valores de energía es posible conocer las energías de formación para los defectos Schottky y Frenkel, para esto se utilizan las expresiones planteadas en la pá-

Tipo de defecto	Especie	x	y	z
Intersticios	Y	0.5000	0.5000	1.0000
	Al	0.5395	0.2500	0.2500
	O	0.8616	0.7500	0.8750
Vacancias	Y	0.0268	0.2500	0.4962
	Al	0.0000	0.0000	0.0000
	O <sub>1</sub>	0.4717	0.2500	0.5754
	O <sub>2</sub>	0.2895	0.0396	0.2093

Tabla 5.9: Posiciones atómicas de los defectos puntuales vacancias e intersticios utilizados para determinar la energía de formación de defectos.

Tipo de defecto puntual	Especie	$E_{\text{defecto}} [eV]$
Intersticios	Y	-22.722
	Al	-42.375
	O	-12.577
Vacancias	Y	45.976
	Al	61.448
	O <sub>1</sub>	22.300
	O <sub>2</sub>	22.259

Tabla 5.10: Energía de defectos intersticiales y vacancias en la estructura YAP.

gina 46, ecuaciones 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11, que corresponden, respectivamente, a la energía de formación de defecto Schottky, Frenkel de Y, Frenkel de Al, Frenkel de O<sub>1</sub> y Frenkel de O<sub>2</sub>.

En la tabla 5.11 se indican las energías normalizadas para la formación de los defectos Schottky y Frenkel en el cristal YAP.

Tipo de defecto	$\frac{E}{\text{defecto}} [eV]$
Schottky	5.055
Frenkel de Y	11.627
Frenkel de Al	9.536
Frenkel de O <sub>1</sub>	4.862
Frenkel de O <sub>2</sub>	4.841

Tabla 5.11: Energía de formación de defectos Schottky y Frenkel por número de defectos puntuales involucrados en YAP.

Por los valores energéticos determinados, los defectos Frenkel de O<sub>1</sub> y O<sub>2</sub> predominan en la estructura cristalina y tienen una energía respectiva de 4.862 eV y 4.841 eV, sin embargo, por la diferencia energética, para la formación de defectos Frenkel de O, no

hay una distinción considerable entre las dos especies cristalográficas.

Por otra parte, los defectos Schottky presentan una energía de formación de  $5.055 \text{ eV}$ , por lo que no son el defecto predominante en el compuesto, sin embargo, son defectos favorables.

En el caso de los defectos Frenkel de Y y Al, por los valores en las energías de formación,  $11.627 \text{ eV}$  y  $9.536 \text{ eV}$  respectivamente, es posible definirlos como defectos cuya concentración en la estructura cristalina es menor.

### 5.3. Rutas y cálculo de la energía de migración iónica

Para modelar rutas de migración iónica en un compuesto cristalino mediante simulaciones atomísticas, es posible utilizar un modelo de defectos cristalinos, donde la especie que realiza la migración se visualice como un defecto intersticial. Además, la implementación de vacancias atómicas dependerá del tipo de difusión, siendo que en las difusiones intersticiales e intersticio-vacancia, se utilizan vacancias como puntos de partida y/o punto final de la ruta; es por esta razón que en este trabajo se utilizó el modelo de Mott-Littleton para determinar la energía del defecto o conjunto de defectos necesarios para obtener gráficos de energía respecto a la trayectoria de migración, haciendo posible determinar la barrera energética del proceso de difusión, conocida como energía de migración.

Es importante mencionar que en este trabajo se utilizaron dos pares de radios para las regiones del modelo de Mott-Littleton; en la mayoría de las migraciones propuestas se utilizaron los radios de  $14\text{-}30 \text{ \AA}$ ; sin embargo, en algunos casos no fue posible obtener energías del defecto debido al tamaño de las regiones, las cuales contienen un gran número de iones, por lo que fue necesario reducir los radios a  $12\text{-}24 \text{ \AA}$ ; la diferencia energética entre los cálculos de energía de defectos con los dos pares de radios, como ya se vió en la determinación de los radios óptimos del método de defecto puntual, es despreciable en el caso de variar a la región 2a, además que los valores energéticos constantes para la región 1 son entre  $12$  y  $18 \text{ \AA}$ . En los gráficos obtenidos se señalan los radios de Mott-Littleton utilizados para determinar las migraciones correspondientes. Los defectos Schottky y Frenkel de O, los cuales predominan en la estructura cristalina de  $\text{YAlO}_3$ , generan vacancias de O, por lo que se espera que estos defectos vacantes

funcionen como rutas favorables para el transporte iónico; además, los defectos Schottky permiten la generación de vacancias de Y y Al, lo que puede facilitar la difusión de estas especies; por lo que es posible plantear migraciones iónicas de las especies cristalográficas Y, Al y O mediante un mecanismo de difusión de vacancias, donde los iones portadores de carga migren hacia una vacancia de la especie correspondiente.

En el caso de los mecanismos de difusión intersticiales e intersticio-vacancia, se puede partir de que los defectos Frenkel de O son los predominantes en el compuesto e involucran la formación de defectos intersticiales de O. En el caso de las especies Y y Al, debido a las energías de formación de los defectos Frenkel, no se consideraron las migraciones intersticiales e intersticio-vacancia de estas especies.

### 5.3.1. Migración de $Y^{3+}$

Para proponer las rutas de migración, se deben escoger rutas libres que faciliten el proceso, en el caso de las migraciones de  $Y^{3+}$ , se propusieron tres rutas de migración, de las cuales, en la tabla 5.12 se indican los puntos iniciales y final de cada migración.

Migración	Inicio			Final		
	x	y	z	x	y	z
1	0.0268	0.2500	0.4962	0.5268	0.2500	0.0038
2	0.0268	0.2500	0.4962	-0.0268	0.7500	0.5038
3	0.5268	0.2500	1.0038	0.4732	0.7500	0.9962

Tabla 5.12: Posiciones de las vacancias de  $Y^{3+}$  utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de  $Y^{3+}$ .

Las figuras 5.14 y 5.15 corresponden a la representación de la ruta propuesta dentro de la celda unitaria, y al perfil energético de la migración 1. En este caso, se obtiene un perfil que no puede utilizarse para determinar una energía de migración, pero sirve para indicar que algunas migraciones, aunque visualmente parezcan libres, al determinar los perfiles energéticos, se observa que por el comportamiento de la energía, la migración planteada no es posible.

Las figuras 5.16 y 5.17 corresponden a las rutas de migración de vacancias de Y 2 y 3; para estas rutas, se presenta un mismo perfil energético, figura 5.18, debido a que ambas rutas presentan gráficos idénticos, lo que indica que son migraciones cuyas posiciones son equivalentes dentro del cristal. La energía de migración de estas rutas

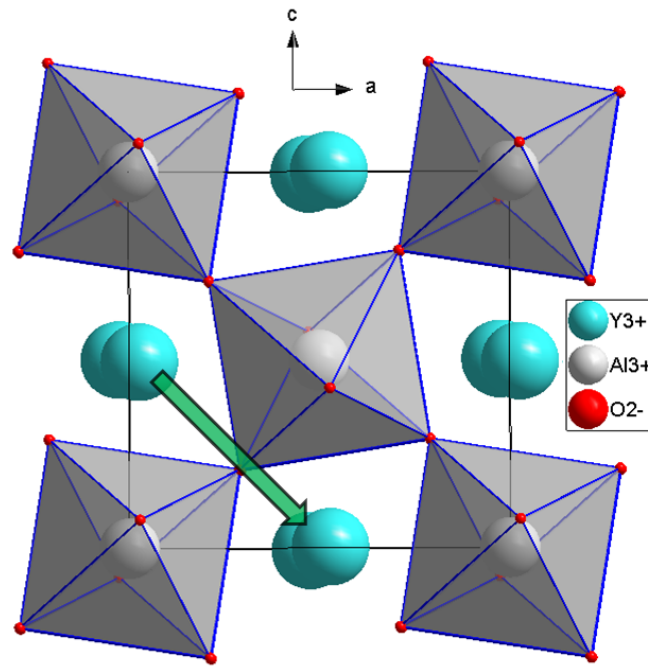


Figura 5.14: Ruta de la migración 1 de vacancias de Y<sup>3+</sup>.

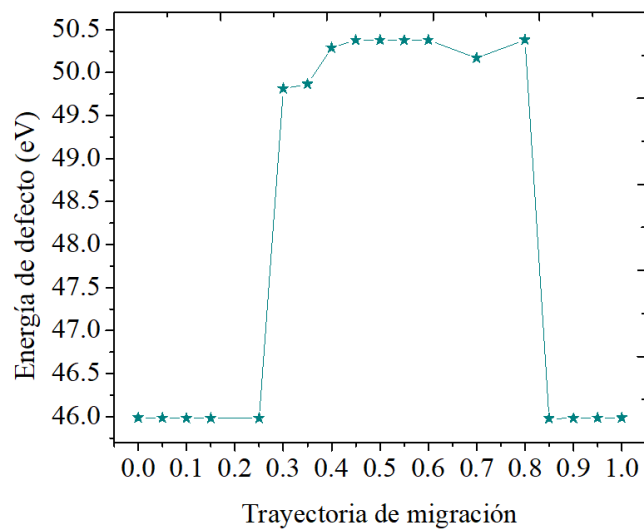


Figura 5.15: Perfil energético de la migración 1 de vacancias de Y<sup>3+</sup> determinada con radios ML-14-30.

corresponde a 4.282 eV.

Para poder determinar si las migraciones de Y<sup>3+</sup> predominan en el compuesto cristalino, es necesario comparar con otras especies.



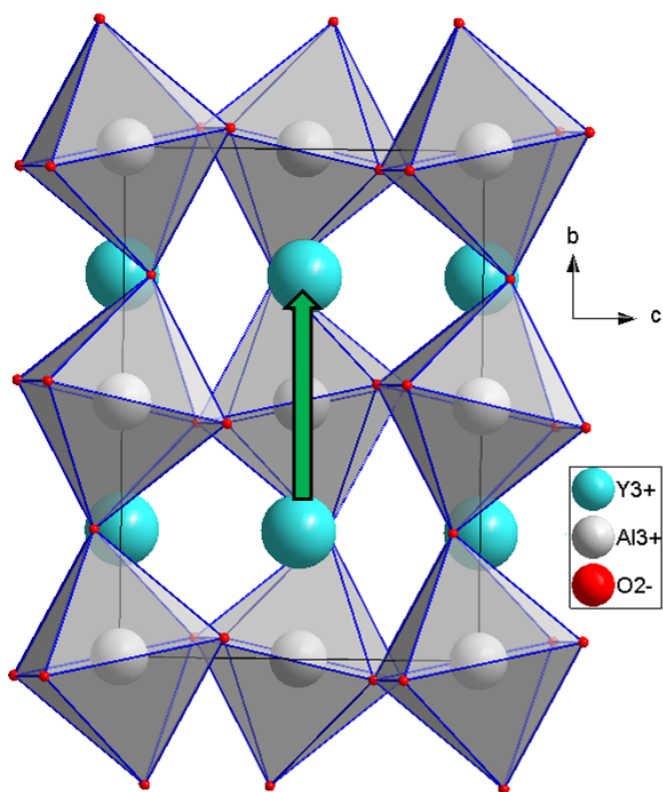


Figura 5.16: Ruta de la migración 2 de vacancias de Y.

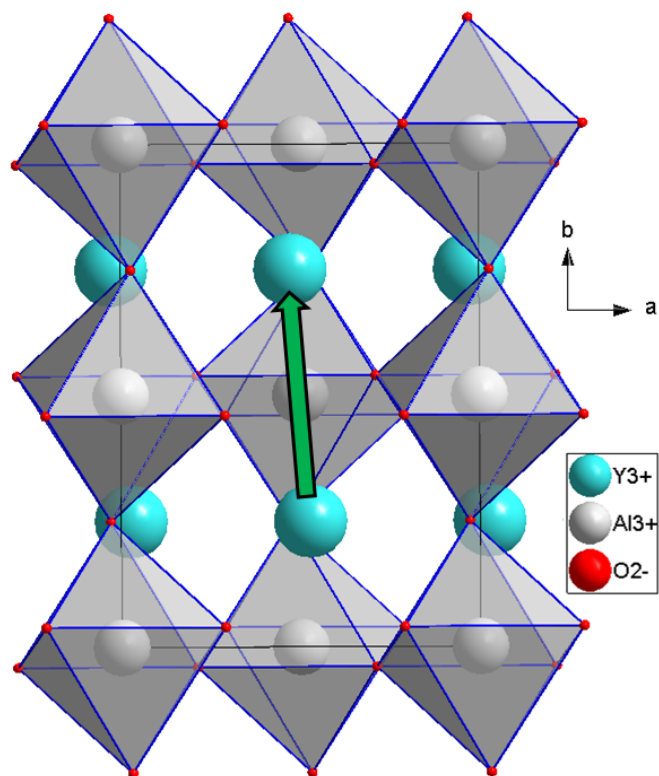


Figura 5.17: Ruta de la migración 3 de vacancias de Y<sup>3+</sup>.

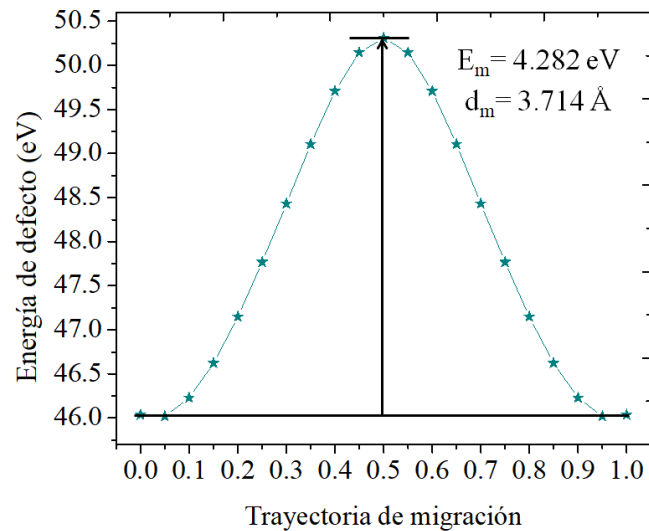


Figura 5.18: Perfil energético para las migraciones de vacancias 2 y 3 de  $Y^{3+}$ : energía de migración de  $4.282 \text{ eV}$ , distancia de  $3.714 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

### 5.3.2. Migración de $Al^{3+}$

En el caso de las migraciones de  $Al^{3+}$  no es posible plantear rutas libres que correspondan a una línea recta (como sucede en las rutas planteadas para el  $Y^{3+}$ ), debido al poliedro de coordinación  $AlO_6$ , es por esto que se plantearon migraciones donde las caras de los octaedros permiten la movilidad de un sitio vacante a otro, debido a la inclinación de los octaedros, se plantearon cuatro migraciones cuyas posiciones inicial y final son las mismas; sin embargo, las rutas son diferentes.

En la tabla 5.13 se indican las coordenadas cristalográficas indicadas como  $Al_1$  y  $Al_2$  que corresponden a los sitios inicial y final de las migraciones de vacancias planteadas para la especie  $Al^{3+}$ , además, en la figura 5.19 se visualizan estas posiciones sobre dos octaedros  $AlO_6$ .

Sitio cristalográfico	Coordenadas		
	x	y	z
$Al_1$	1.0000	0.5000	0.0000
$Al_2$	1.0000	0.0000	0.0000

Tabla 5.13: Posiciones de las vacancias de  $Al^{3+}$  utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de  $Al^{3+}$ .

Para definir las migraciones propuestas, se utilizarán las coordenadas del centro de las caras por las que pasa el intersticio de Al, las cuales en este trabajo se definen como cara inicial a la cara del octaedro del sitio  $Al_1$ , y cara final al octaedro del sitio  $Al_2$ ; en la

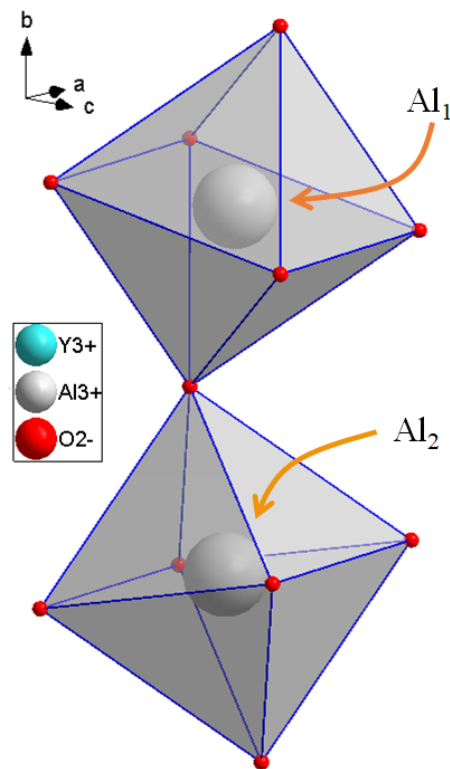


Figura 5.19: Visualización de la posición inicial,  $Al_1$ , y final,  $Al_2$  de las rutas de migración de vacancias de Al propuestas.

tabla 5.14 se indican las coordenadas que definen a las cuatro migraciones propuestas.

Migración	Cara inicial			Cara final		
	x	y	z	x	y	z
1	1.0169	0.3903	0.1415	1.0169	0.1097	0.1415
2	1.1572	0.4167	-0.0523	1.1572	0.0833	-0.0523
3	0.9642	0.4431	-0.1918	0.9642	0.0569	-0.1918
4	0.8239	0.4167	0.0020	0.8239	0.0833	0.0020

Tabla 5.14: Posiciones de las caras de los octaedros  $AlO_6$  que definen a las rutas de migración de vacancias de  $Al^{3+}$ .

En las figuras 5.20, 5.22, 5.24 y 5.26 se presentan las rutas de las migraciones 1, 2, 3 y 4 de vacancia de  $Al^{3+}$ , y en las figuras 5.21, 5.23, 5.25 y 5.27 se presentan los perfiles energéticos respectivos.

De las migraciones presentadas, se observa que la migración 1 es la que presenta la menor energía de migración, con un valor de  $9.602 \text{ eV}$ , la cual corresponde con la ruta con la trayectoria más corta, con una distancia de  $4.282 \text{ \AA}$ ; por otro lado, la migración 3 presenta una energía de migración de  $15.810 \text{ eV}$ , siendo la mayor energía de las cuatro

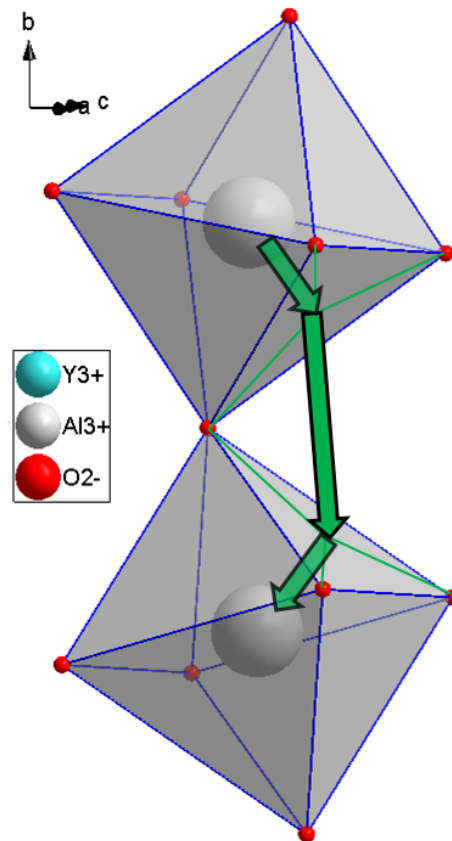


Figura 5.20: Ruta de migración 1 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ .

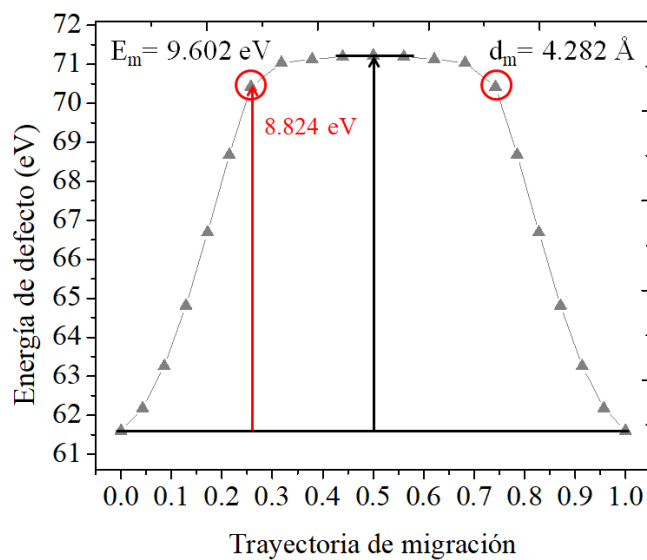


Figura 5.21: Perfil energético de la migración 1 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ : energía de migración de  $9.602 \text{ eV}$ , distancia de  $4.282 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

migraciones presentes, y corresponde con la trayectoria de mayor distancia, con  $5.066 \text{ \AA}$ . Estos valores de energía de migración para la especie  $\text{Al}^{3+}$  indican que aunque es muy difícil mover a los iones  $\text{Al}^{3+}$ , la ruta que podría seguir esta especie corresponde con la de menor distancia de migración.

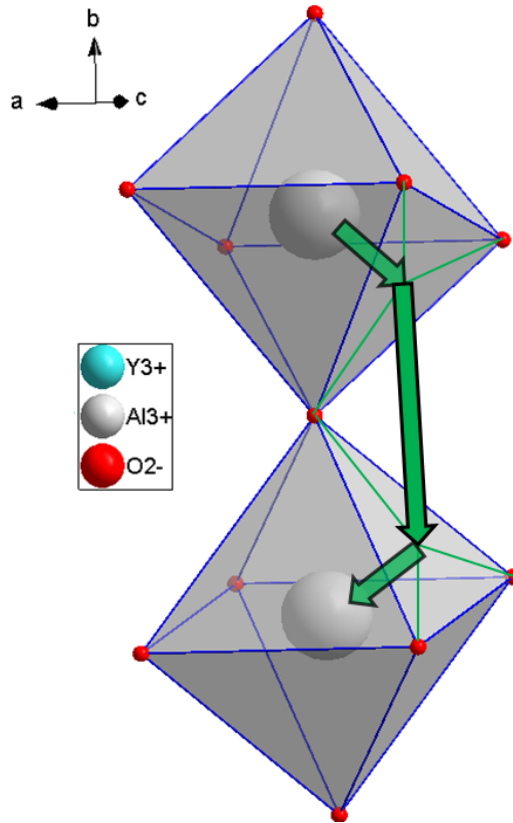


Figura 5.22: Ruta de migración 2 de vacancias de Al<sup>3+</sup>.

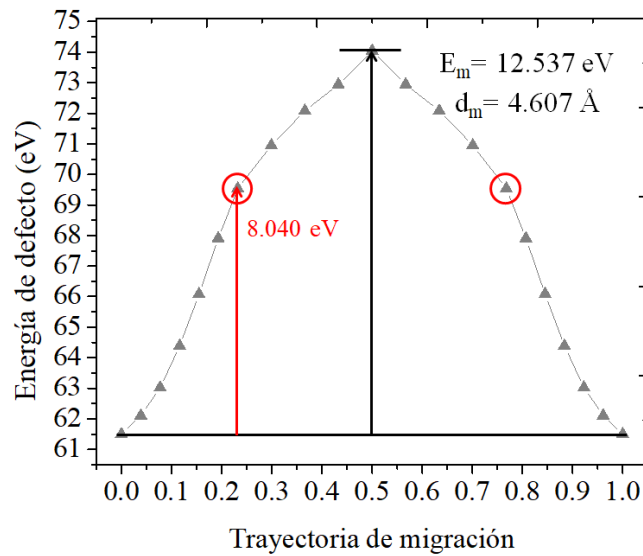


Figura 5.23: Perfil energético de la migración 2 de vacancias de Al<sup>3+</sup>: energía de migración de 12.537 eV, distancia de 4.607 Å, ML-12-24.

La razón de que este proceso de migración de iones Al<sup>3+</sup> tenga un gran costo energético, se le atribuye al poliedro de coordinación que se forma por la interacción Al–O, debido a que se necesita de rutas libres, donde las caras de los octaedros son la única forma posible de plantear el movimiento de esta especie en la estructura; el proceso

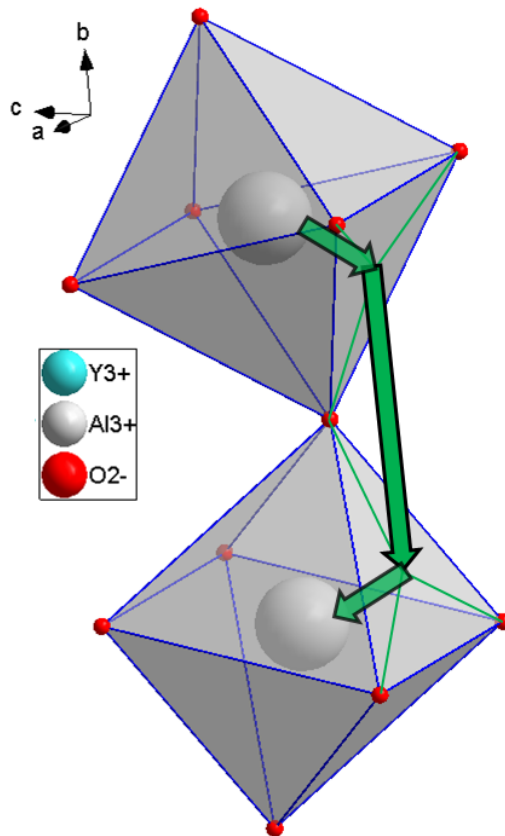


Figura 5.24: Ruta de migración 3 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ .

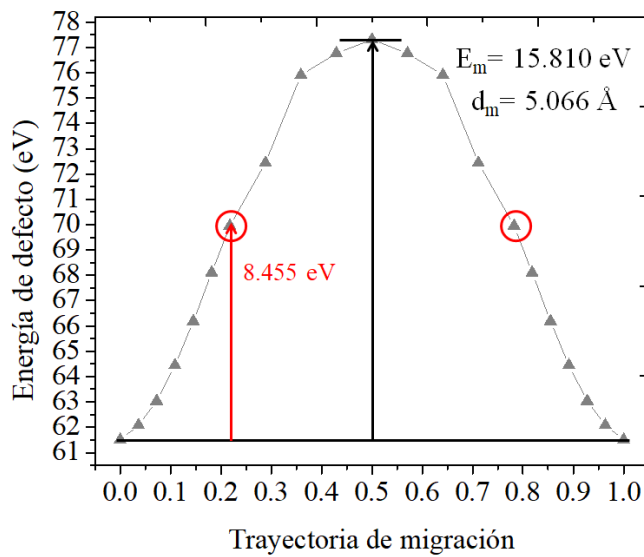


Figura 5.25: Perfil energético de la migración 3 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ : energía de migración de  $15.810 \text{ eV}$ , distancia de  $5.066 \text{ \AA}$ , ML-12-24.

de migración hacia las caras de los octaedros representa una barrera energética alta, y por esta razón no se plantean otras rutas de migración de vacancias. Se señala en cada perfil energético los puntos de la trayectoria que corresponden con las posiciones del intersticio de Al sobre las caras de los octaedros, donde las energías son de  $8.824 \text{ eV}$ ,

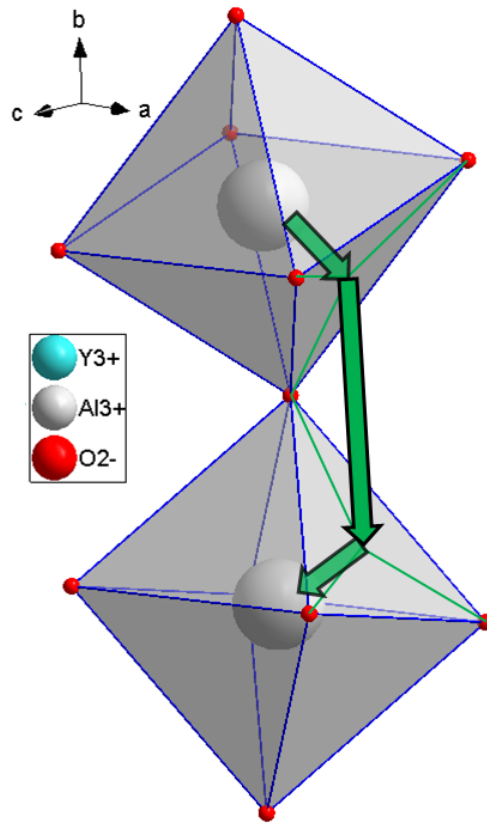


Figura 5.26: Ruta de migración 4 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ .

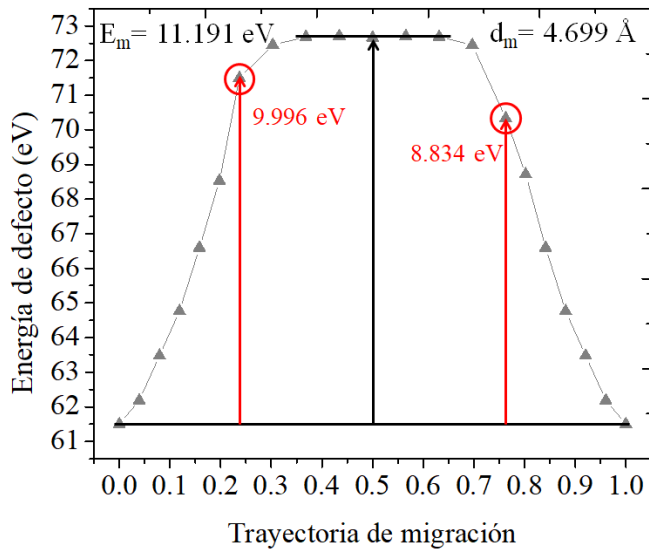


Figura 5.27: Perfil energético de la migración 4 de vacancias de  $\text{Al}^{3+}$ : energía de migración de 11.191 eV, distancia de 4.699 Å, ML-12-24.

8.040 eV y 8.455 eV para ambas caras de las migraciones 1, 2 y 3, y 9.996 eV y 8.834 eV para la cara inicial y final en la migración 4.

Por otro lado, comparado la menor energía de migración de Al con las migraciones de Y presentadas, la diferencia energética es de  $|5.320|$  eV, indicando que entre los cationes

del compuesto  $YAlO_3$ , el que presenta mayor facilidad para moverse es el catión  $Y^{3+}$ .

### 5.3.3. Migración de vacancias de $O^{2-}$

En el caso de las migraciones de  $O^{2-}$ , se estudió la migración de vacancias dentro de los octaedros  $AlO_6$ , donde los iones  $O^{2-}$  siguen una ruta libre por las aristas de estos poliedros; en la tabla 5.15 se indican las posiciones de las vacancias que se utilizaron como punto inicial y final para definir a las migraciones planteadas.

Migración	Inicio			Final		
	x	y	z	x	y	z
1	0.7105	0.5396	0.7907	0.7895	0.4604	0.2907
2	0.4717	0.2500	0.5754	0.7895	0.4604	0.2907
3	0.2895	0.4604	0.2093	0.7895	0.4604	0.2907
4	0.4717	0.2500	0.5754	0.2895	0.4604	0.2093

Tabla 5.15: Posiciones de las vacancias de  $O^{2-}$  utilizadas para definir las rutas de migración de vacancias de  $O^{2-}$ .

En las figuras 5.28, 5.30, 5.32 y 5.34 se presentan las rutas de migraciones 1, 2, 3 y 4 de vacancias de la especie  $O^{2-}$ , y también en las figuras 5.28, 5.31, 5.32 y 5.34 se presentan los perfiles energéticos correspondientes.

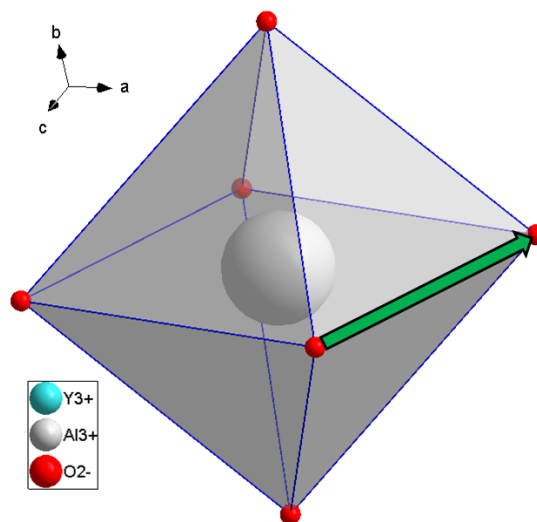


Figura 5.28: Ruta de migración 1 de vacancias de  $O^{2-}$ .

La difusión de vacancias de  $O^{2-}$  presentan energías de migración del orden de 1.000  $eV$ ; los valores determinados son de 1.285  $eV$ , 1.495  $eV$ , 1.207  $eV$  y 1.090  $eV$ , correspondiendo a las migraciones 1, 2, 3 y 4, lo que significa que comparando con las



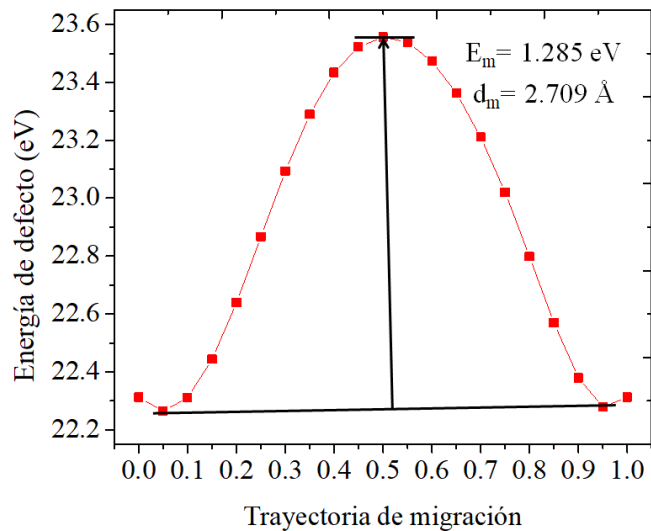


Figura 5.29: Perfil energético de la migración 1 de vacancias de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $1.285 \text{ eV}$ , distancia de  $2.709 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

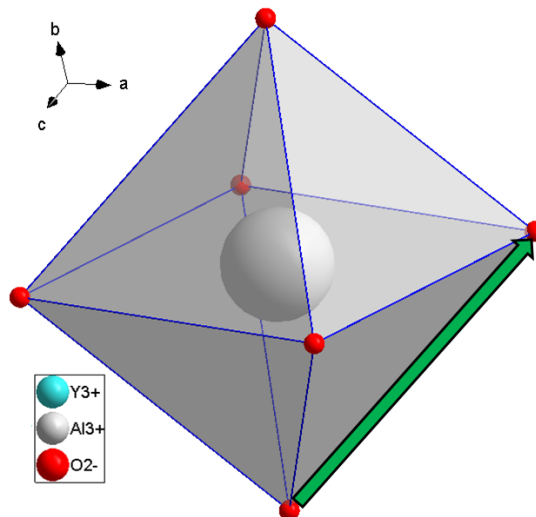


Figura 5.30: Ruta de migración 2 de vacancias de  $O^{2-}$ .

especies  $Y^{3+}$  y  $Al^{3+}$ , el  $O^{2-}$  es el ion que se mueve con mayor facilidad en la estructura cristalina y por lo tanto, es la especie portadora de carga que define la conducción iónica en el compuesto  $YAlO_3$ . Sin embargo, es necesario conocer si existe una trayectoria en donde la energía de migración sea menor.

En una perovskita ideal, es posible determinar el radio crítico utilizando como referencia la línea formada entre el catión B y el punto medio entre los cationes A, debido a que el máximo de la migración por la arista de un octaedro  $AlO_6$  corresponde con esa línea, pero en una perovskita inclinada el punto de máxima energía puede diferir de esta línea debido al acomodo global de los iones en toda la estructura, como es el caso del com-

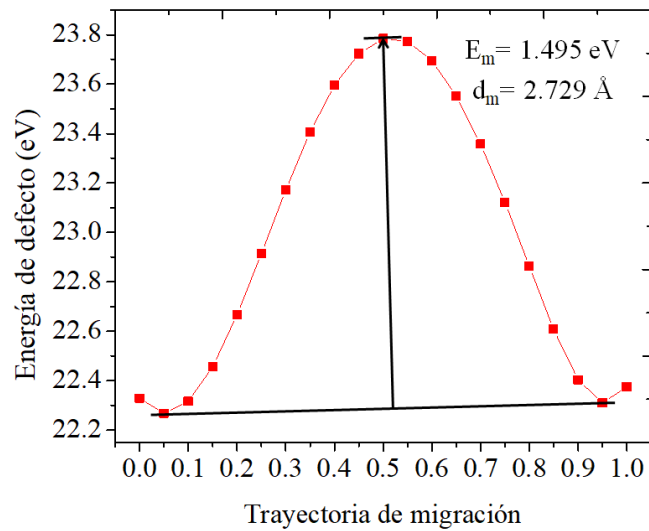


Figura 5.31: Perfil energético de la migración 2 de vacancias de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $1.495$  eV, distancia de  $2.729$  Å, ML-14-30.

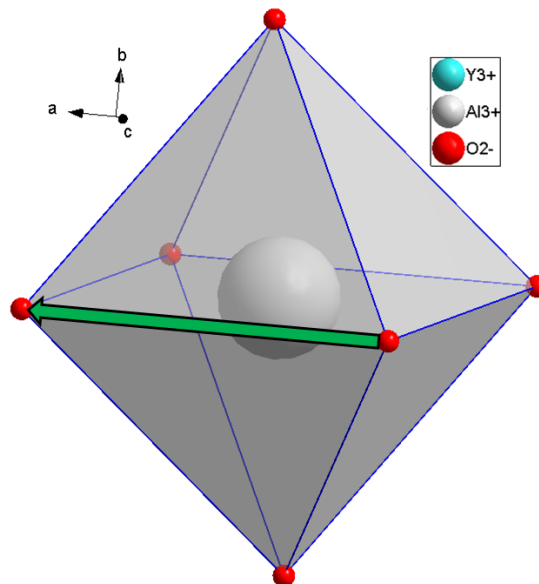


Figura 5.32: Ruta de migración 3 de vacancias de  $O^{2-}$ .

puesto  $YAlO_3$ . En este trabajo se escogieron dos referencias para determinar el radio crítico en la migración de vacancias de  $O^{2-}$ , la primera respecto al punto medio entre los cationes de Y y la segunda respecto al catión de Al como se muestra en la figura 5.36.

Para determinar el radio crítico en las migraciones de vacancias de  $O^{2-}$  ambas se graficó la energía de migración respecto al radio crítico, donde un radio crítico negativo significa que la posición del ion  $O^{2-}$  se encuentra dentro del octaedro  $AlO_6$ , y un radio crítico positivo indica que el anión se encuentra por fuera del octaedro. Los gráficos se

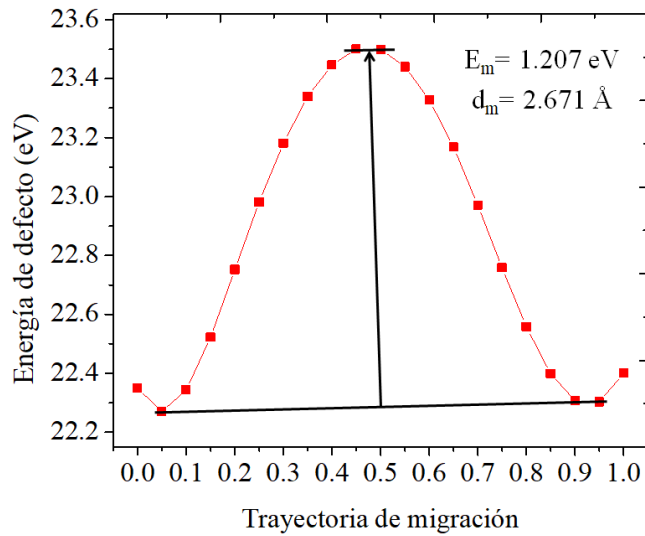


Figura 5.33: Perfil energético de la migración 3 de vacancias de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $1.207 \text{ eV}$ , distancia de  $2.671 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

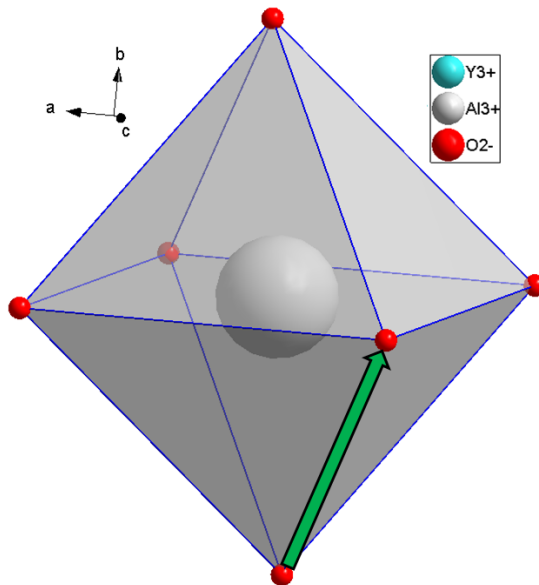


Figura 5.34: Ruta de migración 4 de vacancias de  $O^{2-}$ .

encuentran en las figuras 5.37, 5.38, 5.39 y 5.40 y corresponden a las migraciones 1, 2, 3 y 4.

En la tabla 5.16 se presenta la información referente al radio crítico y energía de migración para los puntos de menor energía.

Se observa que las posiciones de menor energía de migración se encuentra en los radios de orden  $+0.200 \text{ \AA}$  para ambas referencias utilizadas, indicando que las rutas efectivas de la migración de vacancias suceden cuando el  $O^{2-}$  migra por afuera de los octaedros. En el caso de las migraciones 1, 2 y 4 los radios crítico efectivos tienen como referencia

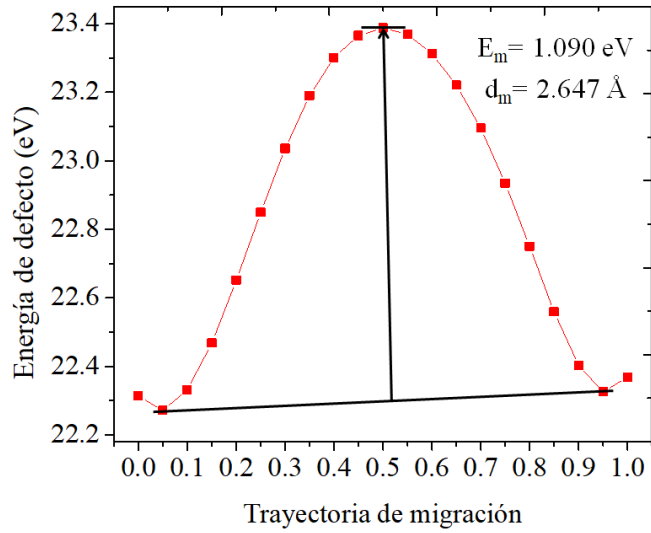


Figura 5.35: Perfil energético de la migración 4 de vacancias de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $1.090 \text{ eV}$ , distancia de  $2.647 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

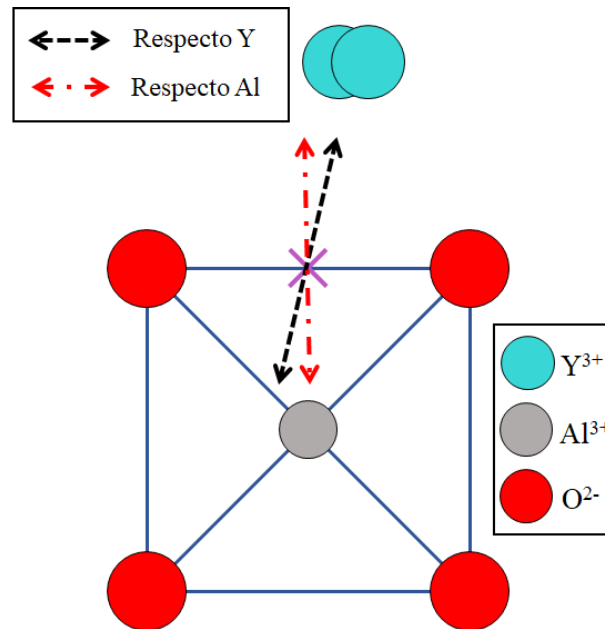


Figura 5.36: Representación gráfica de las referencias planteadas para la determinación del radio crítico efectivo en la migración de vacancias de  $O^{2-}$ .

Migración	Respecto Y		Respecto Al	
	$r_{crit} [\text{\AA}]$	$E_m [eV]$	$r_{crit} [\text{\AA}]$	$E_m [eV]$
1	0.223	0.779	0.223	0.749
2	0.242	0.924	0.220	0.896
3	0.220	0.782	0.227	0.834
4	0.201	0.675	0.228	0.652

Tabla 5.16: Radios críticos y energías de migración para los puntos de menor energía respecto al punto medio entre Y y respecto al Al.

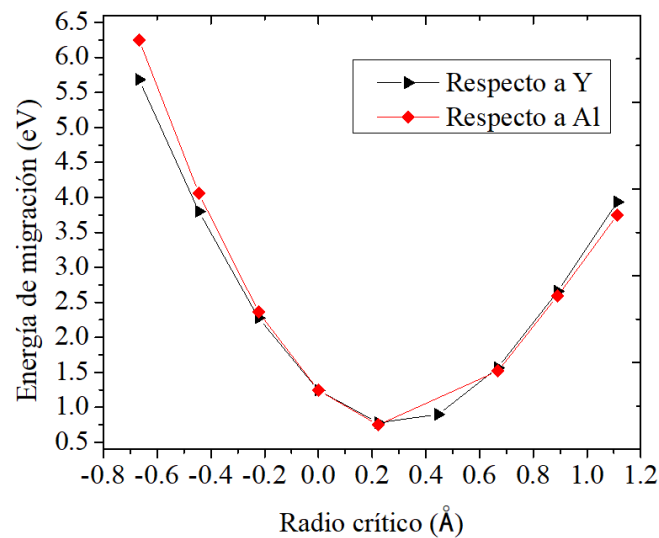


Figura 5.37: Determinación del radio crítico de la migración 1 de vacancias de  $O^{2-}$  utilizando como referencias al catión  $Al^{3+}$  y al punto medio entre los cationes  $Y^{3+}$ : ML-14-30.

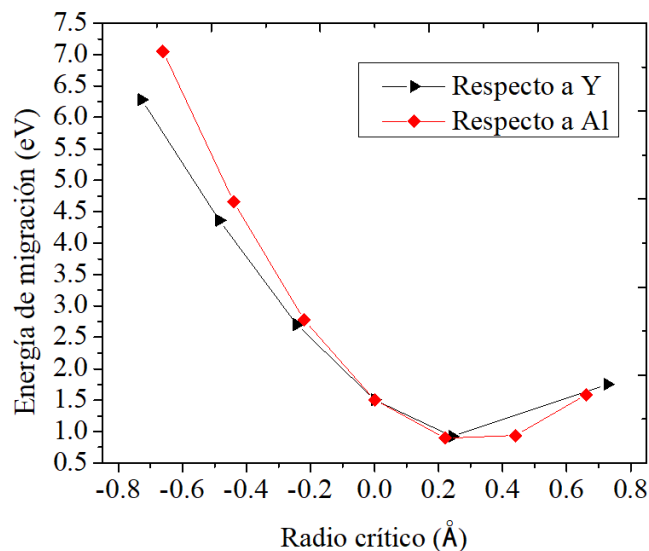


Figura 5.38: Determinación del radio crítico de la migración 2 de vacancias de  $O^{2-}$  utilizando como referencias al catión  $Al^{3+}$  y al punto medio entre los cationes  $Y^{3+}$ : ML-12-24.

al  $Al^{3+}$ , y en el caso de la migración 3 sucede que el radio crítico efectivo es respecto al punto medio entre los cationes de Y; esta diferencia se puede deber al arreglo cristalino total de la estructura, e indica que en caso de proponer más migraciones de vacancias sobre las aristas de los octaedros, será necesario comparar ambas referencias.

Al igual que en las difusiones rectas, donde no se consideró un radio crítico, la migración 4 es la que presenta la menor energía de migración, siendo en el caso del radio crítico de  $0.000 \text{ \AA}$  de  $1.090 \text{ eV}$ , y en el caso de un radio crítico de  $0.228 \text{ \AA}$  respecto a  $Al^{3+}$  de  $0.652 \text{ eV}$ , siendo hasta ahora la migración con la menor energía, y por lo tanto, la

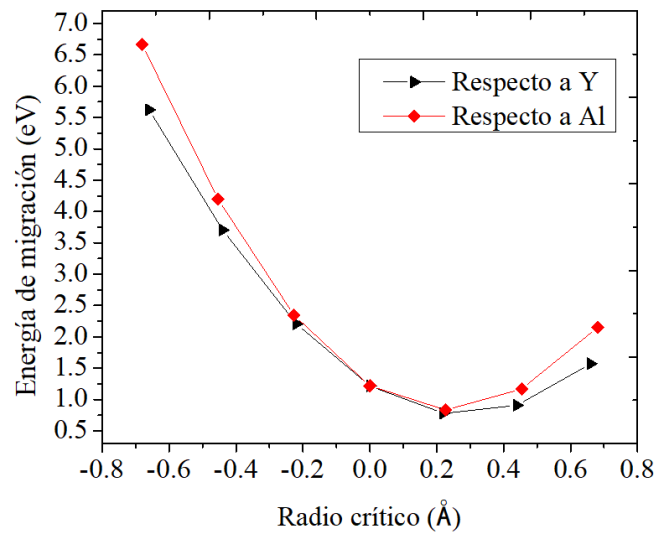


Figura 5.39: Determinación del radio crítico de la migración 3 de vacancias de  $O^{2-}$  utilizando como referencias al catión  $Al^{3+}$  y al punto medio entre los cationes  $Y^{3+}$ : ML-12-24.

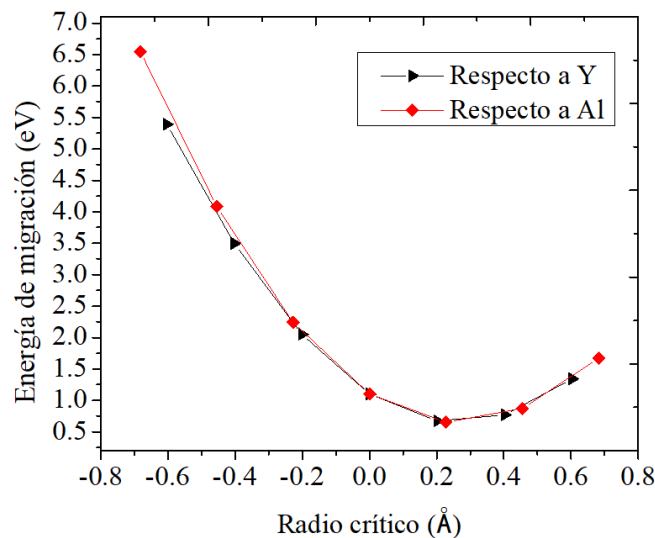


Figura 5.40: Determinación del radio crítico de la migración 4 de vacancias de  $O^{2-}$  utilizando como referencias al catión  $Al^{3+}$  y al punto medio entre los cationes  $Y^{3+}$ : ML-12-24.

que determina la conducción iónica; sin embargo, es necesario comparar las rutas de migración planteadas con los mecanismos de difusión intersticial e intersticio-vacancia.

#### 5.3.4. Migraciones intersticiales de $O^{2-}$

Se plantearon dos migraciones intersticiales las cuales se identifican como migraciones int-1 e int-2; las posiciones iniciales y finales de los intersticios que definen a las migraciones planteadas se encuentran en la tabla 5.17. Además, en las figuras 5.41 y 5.43 se presentan las rutas de migración y en las figuras 5.42 y 5.44 los perfiles energéticos

correspondientes a las migraciones int-1 e int-2.

Migración	Inicio			Final		
	x	y	z	x	y	z
int-1	0.2411	0.7500	0.2250	0.2411	0.7500	0.6750
int-2	-0.0089	0.7500	0.7500	1.0161	0.7500	0.7500

Tabla 5.17: Posiciones de los defectos intersticiales que definen las rutas de migración de intersticios de  $O^{2-}$ .

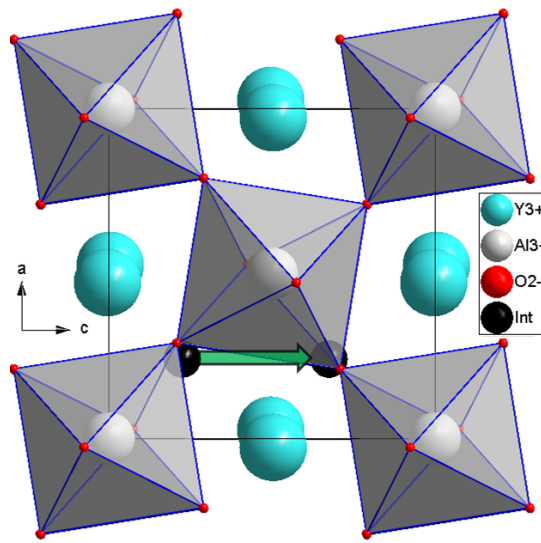


Figura 5.41: Ruta de migración intersticial 1  $O^{2-}$ .

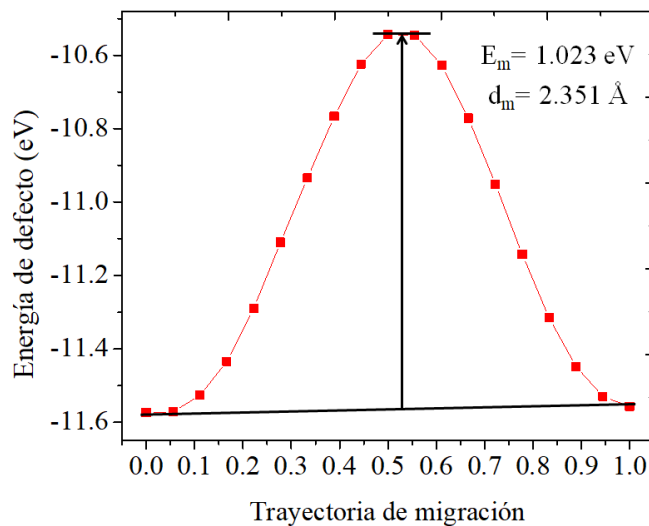


Figura 5.42: Perfil energético de la migración intersticial 1 de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $1.023 \text{ eV}$ , distancia de  $2.351 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

Las migraciones int-1 e int-2 presentan energías de migración de  $1.023 \text{ eV}$  y  $1.617 \text{ eV}$ , siendo que la migración int-1 tiene un valor energético menor al caso de la migración de

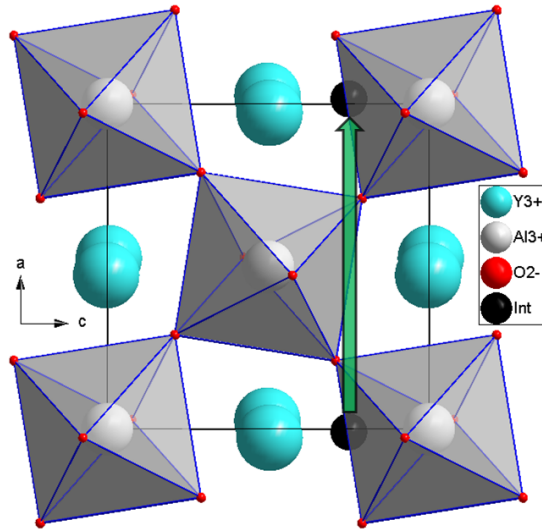


Figura 5.43: Ruta de migración intersticial 2 O<sup>2-</sup>.

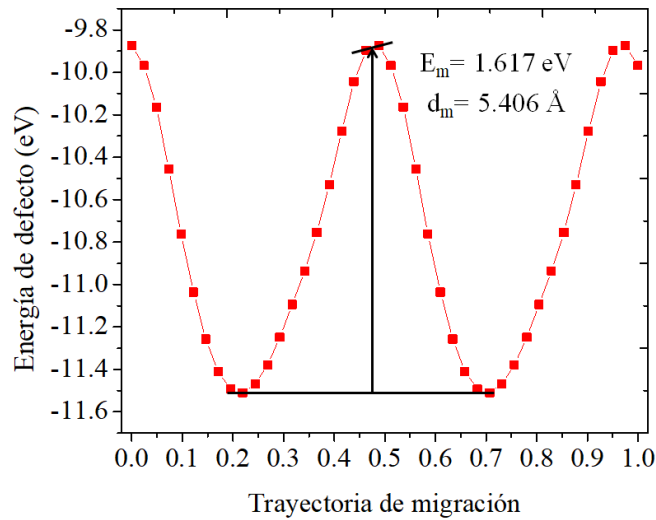


Figura 5.44: Perfil energético de la migración intersticial 2 de O<sup>2-</sup>: energía de migración de 1.617 eV, distancia de 5.406 Å, ML-14-30.

vacancias 4 con un radio crítico de 0.000 Å y en el caso de que se pudiera encontrar un sitio que al igual que en las migraciones de vacancias disminuya la energía de migración, esta ruta sería de mucho interés; por otra parte, con la migración int-2 se plantea la posibilidad de una difusión donde la especie portadora de carga atraviesa toda la celda unitaria sin obstáculos, que en el caso de la migración int-1 no fue posible; sin embargo, la energía de esta migración int-2 es muy alta comparada con otras migraciones determinadas.



### 5.3.5. Migraciones intersticio-vacancia de $O^{2-}$

Para el mecanismo de difusión intersticio-vacancia se plantearon dos migraciones, nombradas como int-vac-1 e int-vac-2 y cuyas posiciones de los sitios inicial y final se encuentran en la tabla 5.18, donde la posición vacante corresponde al inicio de la ruta y la posición del defecto intersticial al final.

Migración	Vacancia			Intersticio		
	x	y	z	x	y	z
int-vac-1	0.7105	0.9604	0.7907	0.7366	0.7500	0.9981
int-vac-2	0.7105	0.9604	0.7907	0.9866	0.7500	0.7519

Tabla 5.18: Posiciones de los defectos vacantes e intersticiales que definen las rutas de migración de intersticio-vacancia de  $O^{2-}$ .

Las rutas de migración planteadas para las migraciones intersticio-vacancia 1 y 2 de O se presentan en las figuras 5.45 y 5.47, y los perfiles energéticos se presentan en las figuras 5.46 y 5.48.

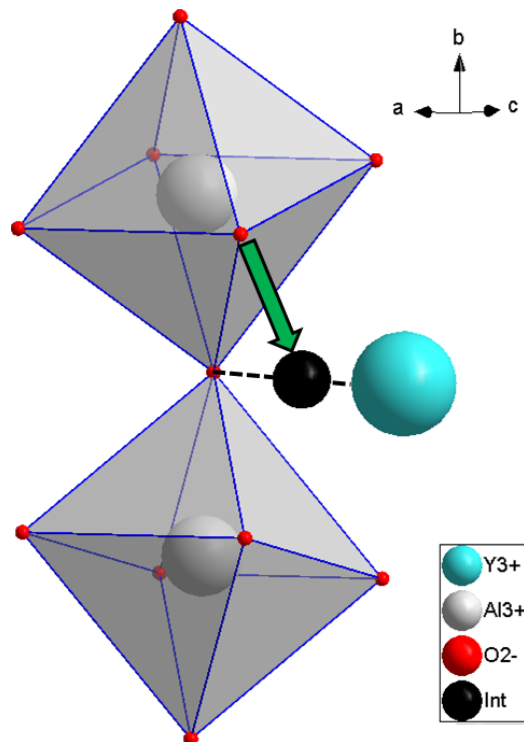


Figura 5.45: Ruta de migración intersticio-vacancia 1 de  $O^{2-}$ .

Con las migraciones intersticio-vacancia planteadas se puede observar que los sitios intersticiales planteados como punto final de las migración son posiciones de máxima energía, lo que significa que las rutas planteadas corresponden a la mitad del camino

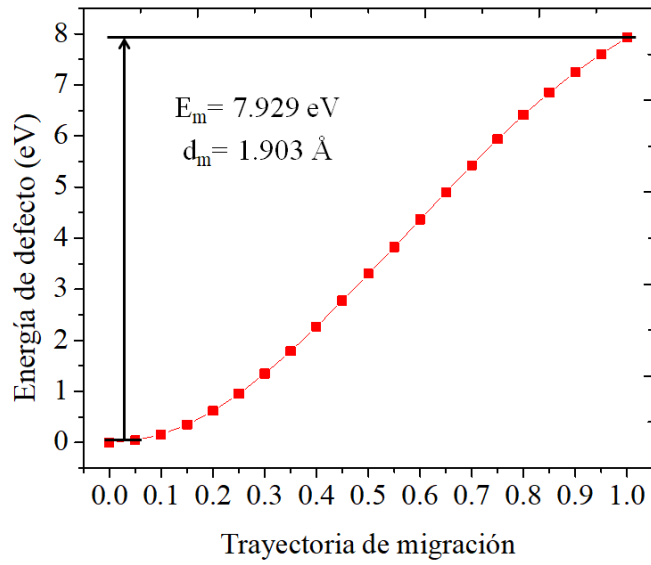


Figura 5.46: Perfil energético de la migración intersticio-vacancia 1 de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $7.929 \text{ eV}$ , distancia de  $1.903 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

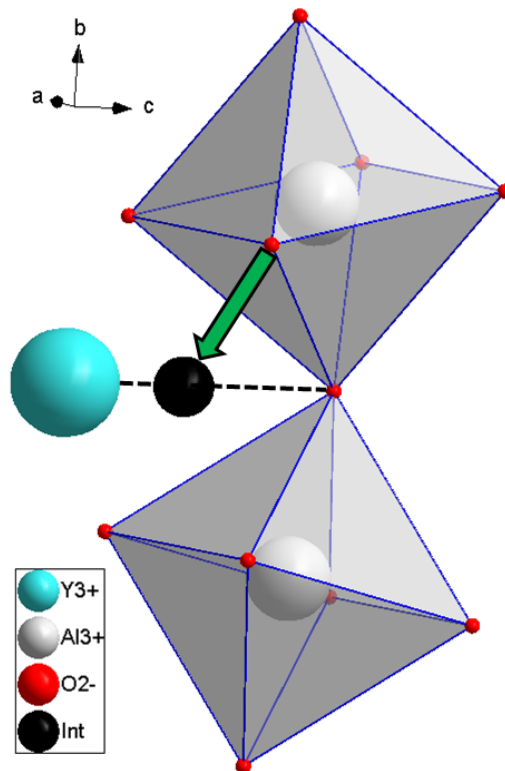


Figura 5.47: Ruta de migración intersticio-vacancia 2 de  $O^{2-}$ .

total de una migración de vacancias donde la especie  $O^{2-}$  no viaja por los huecos generados por los cationes A y B, sino que migra utilizando un sitio intersticial como conducto; sin embargo, debido a las energías determinadas para las migraciones int-vac-1 e int-vac-2, cuyos valores son  $7.929 \text{ eV}$  y  $9.266 \text{ eV}$  y corresponden a valores altamente energéticos, no es conveniente completar las posiciones para presentar estas migracio-

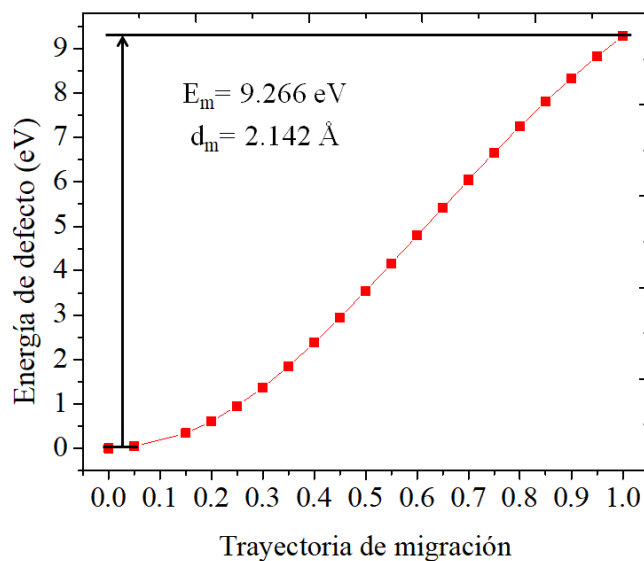


Figura 5.48: Perfil energético de la migración intersticio-vacancia 2 de  $O^{2-}$ : energía de migración de  $9.266 \text{ eV}$ , distancia de  $2.142 \text{ \AA}$ , ML-14-30.

nes de vacancias.

De todas las rutas de migración iónica presentadas en este trabajo, las rutas de vacancias de  $O^{2-}$  que utilizan los huecos generados entre los cationes Y y Al son las que presentan las menores energías de migración, por lo que la presencia de vacancias de  $O^{2-}$  es importante para facilitar la conducción iónica en el compuesto, y el incremento de la concentración de vacancias de una especie es posible utilizando un dopaje sustitucional aliovalente donde se sustituya a alguno de los cationes  $Y^{3+}$  y  $Al^{3+}$  por cationes de menor número de oxidación.

## 5.4. Dopaje aliovalente

Las simulaciones atómicas con GULP también permiten conocer las energías de dopaje de iones, y de esta forma comparar cuál ion presenta una menor energía de dopaje, por ende, siendo más fácil el proceso de incorporación de la especie a la estructura cristalina de estudio.

En el caso del compuesto  $YAlO_3$  se busca un dopaje que aumente el número de vacancias de O, por lo que las especies de estudio son los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Na^+$  como agentes dopantes.

Para estudiar el dopaje se puede realizar mediante los métodos de defecto puntual y supercelda; en ambos métodos se compara la energía de dopaje para cada catión que

se incorpora al compuesto, donde aquel que tiene una energía menor es la especie cuyo proceso de dopaje es más fácil de realizar.

Para determinar la energía de dopaje, es necesario escoger los parámetros adecuados que permitan la incorporación del catión a la estructura cristalina; debido a que el compuesto  $YAlO_3$  es un compuesto óxido sólido se deben utilizar parámetros de interacción catión-O, y esto es posible simulando la estructura del óxido correspondiente, esto significa que en el caso del catión  $Ca^{2+}$  se modela al compuesto  $CaO$ ; la elección de los parámetros se logra al comparar potenciales que describen las interacciones (tal como se realizó para la estructura YAP), pero es necesario mantener la interacción O-O utilizada para en la estructura del compuesto  $YAlO_3$ . En la tabla 4.2 se presentan los parámetros utilizados en este trabajo para simular las interacciones dopante-O.

En el caso del  $Zn^{2+}$ , no tiene un valor de constante de resorte, debido a que toda la carga del ión se encuentra en el núcleo, eso significa que estos cationes se modelan sin "shell".

La optimización de la estructura de los óxidos correspondientes es útil no solo para conocer los potenciales de interacción, sino que también es necesario determinar la energía de red, ya que el proceso experimental de dopar un compuesto involucra la ruptura de una estructura que sirva como fuente de los cationes que se incorporan al compuesto cuyas propiedades se quieren modificar y es por ello que en la tabla 5.19, se muestran los parámetros estructurales optimizados a partir de los potenciales de la tabla 4.2, los cuales describen a la estructura cristalina de los compuestos  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  y  $Na_2O$ , así como se indica la energía de red, su grupo espacial y clase cristalina del compuesto. Para la optimización se partió de las estructuras reportadas:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  y  $Na_2O$  (Wyckoff, 1963). Donde Dif V corresponde a la diferencia porcentual del volumen entre las estructuras optimizadas y reportadas; es una medida que ayuda a definir que tan buenos son los parámetros utilizados, de manera que entre menor sea la diferencia porcentual, mayor será la cercanía de la estructura optimizada con la estructura reportada; por esta razón, al comparar entre diferentes estructuras optimizadas, se escogen los potenciales que den la menor diferencia, siendo que en la tabla 5.19, las diferencias entre los volúmenes de las celdas optimizadas con sus respectivas celdas reportadas, son del orden de -1 %, correspondiendo a un volumen menor al reportado, pero siendo la menor diferencia respecto a otros potenciales que se probaron.

Parámetro	CaO	MgO	ZnO	Na <sub>2</sub> O
a [Å]	4.800	4.193	3.260	5.541
c [Å]	-	-	5.105	
V [Å <sup>3</sup> ]	110.591	73.692	46.978	170.112
Dif V [%]	-0.655	-1.312	-1.339	-0.491
Z	4	4	2	4
Sistema cristalino	Cúbica	Cúbica	Hexagonal	Cúbica
Grupo espacial	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> #225	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> #225	<i>P6</i> <sub>3</sub> <i>mc</i> #186	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> #225
<i>E</i> <sub>red, form mín</sub>	-36.116	-40.704	-39.439	-26.406

Tabla 5.19: Parámetros y energía de red de las estructuras optimizadas para los óxidos de dopante.

### 5.4.1. Método de defecto puntual

Para determinar la energía de formación de dopaje mediante el método de defecto puntual, también llamado método de Mott-Littleton, se plantearon las ecuaciones 4.16, 4.17 y 4.18, donde  $M'_{Al}$  y  $M'_Y$  indica un defecto puntual de intercambio iónico, tal que los cationes de número de oxidación 2+,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , sustituyen, a alguno de los cationes  $Al^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , y por compensación de carga, se generan las vacancias de oxígeno,  $V_{O_1}^{\bullet\bullet}$  y  $V_{O_2}^{\bullet\bullet}$ .

Además, para estudiar el dopaje con Na, se utilizan las ecuaciones presentadas en la página 49, ecuaciones 4.22 y 4.23 4.24, donde debido a la carga del catión  $Na^+$ , se generan dos vacancias de O que pueden ser de cualquiera de los oxígenos estructurales,  $V_{O_{1/2}}^{\bullet\bullet}$ , gracias a las sustituciones del catión en sitios de Y y/o Al,  $Na''_Y$  y  $Na''_{Al}$ .

Para realizar una comparación adecuada para el dopaje aliovalente, se utilizaron las mismas posiciones de defecto de intercambio iónico; estas posiciones se muestran en la tabla 5.20.

Especie intercambiada	x	y	z
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Y	0.0268	0.2500	0.4962

Tabla 5.20: Posiciones atómicas donde se realizaron el cálculo de intercambio iónico.

En la tabla 5.21 se muestran las energías de defecto para los intercambios iónicos.

En del intercambio de Na en sitio de Y,  $Na''_Y$ , no fue posible calcular una energía de defecto, esto puede deberse a que los potenciales utilizados para modelar la interacción

Dopante	Energía de defecto de intercambio iónico [ $eV$ ]	
	Al	Y
Ca	39.861	22.823
Mg	32.930	19.223
Zn	34.545	20.486
Na	61.448	-

Tabla 5.21: Energía de defecto de intercambio catiónico dopante- $Y^{3+}$  y  $Al^{3+}$  en YAP.

Na–O no permiten incluir al  $Na^+$  en un ambiente cristalográfico, cuyo número de coordinación es 8, pero funcionan muy bien para describir a la estructura cristalina del  $Na_2O$ , la cual presenta un poliedro Na–O con número de coordinación 4. Utilizando las energías de intercambio presentadas en la tabla 5.21, y con las ecuaciones de energía de dopaje, ecuaciones 4.16, 4.17, 4.18 y 4.22, se presenta la tabla 5.22, donde se muestran todas las energías de dopaje determinadas para el sistema  $YAIO_3$  mediante el método de defecto puntual.

En la tabla 5.22 se comparan los cationes sustituidos y las vacancias generadas por los diferentes oxígenos estructurales, en general se observa que la formación de las vacancias de  $O_2$  es más favorable; sin embargo, la diferencia energética es de  $0.010 eV$  por número de vacancias en el dopaje con  $Na^+$ , y de  $0.014 eV$  para el dopaje con los iones de carga  $2+$ , lo que es una diferencia de energía mínima que no repercute en el dopaje aliovalente, pero indica que es indiferente la generación de las vacancias de oxígeno estructural.

Comparando los cationes dopantes, en el caso de los que tienen valencia  $2+$ , es más favorable la sustitución en un sitio de  $Y^{3+}$ , comparada con la sustitución en un sitio de  $Al^{3+}$ ; esto se sabe por la diferencia energética, donde la energía de dopaje es menor cuando se sustituyen dos sitios de  $Y^{3+}$ , y esta diferencia se puede deber a los radios iónicos de los cationes al tener una coordinación específica. Los radios iónicos de los agentes dopantes (Shannon, 1976) presentan una mayor similitud respecto al radio iónico del  $Y^{3+}$  al tener una coordinación de 8, contrario al  $Al^{3+}$ , con coordinación 6; estos radios iónicos se presentan en la tabla 5.23.

Esto significa que al dopar con uno de estos cationes de valencia  $2+$ , el sitio que ocuparán más fácilmente es alguno de  $Y^{3+}$ ; sin embargo, no tienen la misma energía de dopaje. En el caso de los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , su energía de dopaje para generar una

Dopante	Cationes que sustituye	Vacancia generada	$E_{\text{dopaje}} [eV]$
Ca	Y, Y	O <sub>1</sub>	46.727
	Y, Y	O <sub>2</sub>	46.713
	Y, Al	O <sub>1</sub>	52.406
	Y, Al	O <sub>2</sub>	52.392
	Al, Al	O <sub>1</sub>	58.085
	Al, Al	O <sub>2</sub>	58.071
Mg	Y, Y	O <sub>1</sub>	47.385
	Y, Y	O <sub>2</sub>	47.371
	Y, Al	O <sub>1</sub>	51.954
	Y, Al	O <sub>2</sub>	51.940
	Al, Al	O <sub>1</sub>	56.523
	Al, Al	O <sub>2</sub>	56.509
Zn	Y, Y	O <sub>1</sub>	47.383
	Y, Y	O <sub>2</sub>	47.370
	Y, Al	O <sub>1</sub>	52.070
	Y, Al	O <sub>2</sub>	52.056
	Al, Al	O <sub>1</sub>	56.756
	Al, Al	O <sub>2</sub>	56.742
Na	Al, Al	O <sub>1</sub> , O <sub>1</sub>	50.903
	Al, Al	O <sub>1</sub> , O <sub>2</sub>	50.893
	Al, Al	O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	50.883

Tabla 5.22: Energías de dopaje aliovalente calculadas para el sistema YAP utilizando el método M-L.

Especie	Radio iónico (Å)	
	# coord 6	# coord 8
Y <sup>3+</sup>	-	1.019
Al <sup>3+</sup>	0.535	-
Ca <sup>2+</sup>	1.0	1.12
Mg <sup>2+</sup>	0.72	0.89
Zn <sup>2+</sup>	0.74	0.9

Tabla 5.23: Radios iónicos de las especies catiónicas involucradas en el dopaje con valencia 2+.

vacancia de O<sub>1</sub> es, respectivamente, 47.385 eV y 47.383 eV, siendo que la diferencia energética es de |0.002| eV, lo que significa, que según el modelo de defecto puntual, es indistinguible, en términos energéticos, dopar con Mg o con Zn. Por otra parte, el catión que presenta una menor energía de dopaje es el Ca<sup>2+</sup>, aunque la diferencia respecto a los cationes Mg<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> es pequeña, siendo de |0.658| eV y |0.657| eV, respectiva-

mente. Esto significa que el catión de Ca sustituye con mayor facilidad los sitios de Y, aunque la diferencia respecto al Mg y Zn es pequeña.

Por parte del catión  $\text{Na}^+$ , solo se puede realizar una comparación con respecto al dopaje en sitio de  $\text{Al}^{3+}$ , y en este caso, es la especie que menor energía de dopaje presenta para la sustitución de Al; sin embargo, no es el dopaje de menor energía. Esto significa que, de todos los cationes comparados, el que mejor sirve para sustituir al Al es el Na, pero el dopaje con menor energía de formación se obtiene al dopar con Ca sustituyendo únicamente los sitios de Y.

### 5.4.2. Método de supercelda

El segundo método para determinar energías de dopaje es mediante el método de supercelda; el método de supercelda consiste en modelar una celda unitaria con grupo espacial No. 1, donde todas las posiciones atómicas, además de los parámetros de red y ángulos deben ser especificados. Los defectos puntuales que se pueden modelar por este método incluye a las vacancias, intersticios y sustituciones (o defecto de intercambio); para plantear estos defectos, es necesario señalar todas las posiciones atómicas de los iones dentro de la celda unitaria, en el caso de que una posición no sea señalada, se intuye que es un modelo de una vacancia, en el caso que un ión esté en un sitio que le corresponde a otro, esa es un defecto sustitucional; es por esta razón que para el cálculo de una supercelda, mientras mayor es la celda a calcular, preparar los cálculos llevará más tiempo.

Para que la comparación entre agentes dopantes sea adecuada, las posiciones a sustituir deben ser las mismas, así como las vacancias generadas. Por esta razón, no es posible comparar un dopaje con un catión de oxidación 1+ con otro de 2+; por lo tanto, para este método solamente se presentan los dopajes con Ca, Mg y Zn.

Para conocer cuántas vacancias y posiciones de intercambio están involucradas se deben de considerar dos cosas, la primera es el número y tipo de iones dentro de la celda, y el número de defectos puntuales. El compuesto  $\text{YAlO}_3$  tiene 4 fórmulas mínimas dentro de su celda unitaria, esto significa que una celda unitaria de este compuesto, en realidad tiene la fórmula  $\text{Y}_4\text{Al}_4\text{O}_{12}$ , siendo que de esos 12 oxígenos, 4 son  $\text{O}_1$  y 8  $\text{O}_2$ ; en el caso de un dopaje de valencia 2+, según las reacciones de formación de defectos, ecuaciones 4.13, 4.14 y 4.15, se requiere la sustitución de dos cationes para



generar una vacancia de oxígeno, esto significa que para un dopaje de una celda 1x1x1, se pueden generar 3 tipos de sustitución:  $Y_2M_2Al_4O_{11}$ ,  $Y_3M_2Al_3O_{11}$  e  $Y_4M_2Al_2O_{11}$ ; y en caso de escribirlas como una fórmula mínima, se divide entre el número de fórmulas mínima, en este caso 4, teniendo así los dopajes  $Y_{0.5}M_{0.5}AlO_{2.75}$ ,  $Y_{0.75}M_{0.5}Al_{0.75}O_{2.75}$  e  $YM_{0.5}Al_{0.5}O_{2.75}$ .

La comparación a realizar en este método es para diferentes superceldas; las superceldas a comparar son la 1x1x1, 1x1x2, 2x1x2 y 2x2x2; la nomenclatura NxNxN corresponde a los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ , siendo que una celda 1x1x1 se construye con una medida en  $a$ , una en  $b$  y una en  $c$ ; y en el caso de la supercelda 1x1x2, la construcción es con una medida en  $a$ , una en  $b$  y dos en  $c$ , o lo que significa que el parámetro  $c$  de esta celda corresponde a dos veces el parámetro  $c$  de una celda unitaria. Al aumentar la supercelda, el número de fórmulas mínimas incrementa, siendo de 4 para la celda 1x1x1, 8 para la celda 1x1x2, 16 para la celda 2x1x2 y 32 para la celda 2x2x2.

Los dopajes posibles para las superceldas son:

- Celda 1x1x2:

Es una supercelda compuesta por dos celdas unitarias, por lo tanto, la fórmula general para el compuesto sin dopar es  $Y_8Al_8O_{24}$ , y las fórmulas resultantes al considerar el dopaje son  $Y_6M_2Al_8O_{23}$ ,  $Y_7M_2Al_7O_{23}$  e  $Y_8M_2Al_7O_{23}$ , teniendo las fórmulas mínimas  $Y_{0.75}M_{0.25}AlO_{2.875}$ ,  $Y_{0.875}M_{0.25}Al_{0.875}O_{2.875}$  e  $YM_{0.25}Al_{0.75}O_{2.875}$ .

- Celda 2x1x2:

Compuesta por 4 celdas unitarias, por lo que la fórmula general del compuesto es  $Y_{16}Al_{16}O_{48}$ , y al doparse se generan tres posibilidades,  $Y_{14}M_2O_{16}O_{47}$ ,  $Y_{16}M_2O_{14}O_{47}$  e  $Y_{15}M_2O_{15}O_{47}$ ; sus fórmulas mínimas son  $Y_{0.875}M_{0.125}AlO_{2.9375}$ ,  $YM_{0.125}Al_{0.875}O_{2.9375}$  e  $Y_{0.9375}M_{0.125}Al_{0.9375}O_{2.9375}$ .

- Celda 2x2x2:

En este caso, se tienen 8 celdas unitarias, por lo que la fórmula general para el compuesto es  $Y_{32}Al_{32}O_{96}$ , y al ser dopado,  $Y_{31}M_2Al_{31}O_{95}$ ,  $Y_{30}M_2Al_{32}O_{95}$  e  $Y_{32}M_2Al_{30}O_{95}$ ; además, las fórmulas mínimas son  $Y_{0.96875}M_{0.0625}Al_{0.96875}O_{2.96875}$ ,  $Y_{0.9375}M_{0.0625}AlO_{2.96875}$  e  $YM_{0.0625}Al_{0.9375}O_{2.96875}$ .

**Celda 1x1x1**

Para determinar las posiciones de los cationes dopantes y vacancias se utilizó un generador de números aleatorios; las posiciones son las mismas para una misma fórmula general, esto quiere decir que para la celda  $Y_2M_2Al_4O_{11}$ , los cationes  $M^{2+}$  ocupan el mismo sitio, entre los diferentes cationes dopantes; en la tabla 5.24 se señalan las posiciones de los defectos puntuales en las superceldas  $Y_2M_2Al_4O_{11}$ ,  $Y_3M_2Al_3O_{11}$  y  $Y_4M_2Al_2O_{11}$ .

Celda	Defecto	Coordenadas atómicas		
		x	y	z
$Y_4M_2Al_2O_{11}$	M en Al	0.5000	0.0000	0.5000
	M en Al	0.0000	0.5000	0.0000
	Vacancia de O	0.7105	0.5396	0.7907
$Y_3M_2Al_3O_{11}$	M en Al	0.0000	0.0000	0.0000
	M en Y	0.4732	0.7500	0.9962
	Vacancia de O	0.7895	0.4604	0.2907
$Y_2M_2Al_4O_{11}$	M en Y	0.4732	0.7500	0.9962
	M en Y	0.9732	0.7500	0.5038
	Vacancia de O	0.5283	0.7500	0.4246

Tabla 5.24: Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 1x1x1.

Se presentan los parámetros estructurales y energía de red para las estructuras cristalinas optimizadas para el dopaje con  $Ca^{2+}$  en la tabla 5.25, el dopaje con el catión  $Mg^{2+}$  en la tabla 5.26 y en la tabla 5.27 para el catión  $Zn^{2+}$ .

Parámetro	$Y_2Ca_2Al_4O_{11}$	$Y_3Ca_2Al_3O_{11}$	$Y_4Ca_2Al_2O_{11}$
a[Å]	5.799	5.487	5.236
b[Å]	7.370	7.631	7.570
c[Å]	5.793	5.454	5.216
$\alpha$ [°]	89.814	90.834	90.000
$\beta$ [°]	95.349	93.204	90.000
$\gamma$ [°]	89.814	88.858	90.000
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	246.776	227.915	206.750
$E_{red, tot}$ [eV]	-500.861	-514.968	-529.153

Tabla 5.25: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con  $Ca^{2+}$ .

Para conocer la facilidad con la que un catión es incorporado en la celda cristalina, se determina la energía de sustitución, que corresponde a la diferencia entre la celda con

Parámetro	Y <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	Y <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	Y <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
a[Å]	5.420	5.318	5.131
b[Å]	7.479	7.380	7.437
c[Å]	5.397	5.304	5.083
α[°]	88.307	91.563	90.000
β[°]	86.277	93.842	89.895
γ[°]	87.959	88.767	90.000
V[Å <sup>3</sup> ]	218.073	207.554	193.940
E <sub>red, tot</sub> [eV]	-511.470	-524.311	-537.596

Tabla 5.26: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con Mg<sup>2+</sup>.

Parámetro	Y <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	Y <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	Y <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
a[Å]	5.154	5.358	5.796
b[Å]	7.495	7.402	6.996
c[Å]	5.100	5.334	5.705
α[°]	90.000	91.179	90.581
β[°]	89.868	94.525	86.313
γ[°]	90.000	88.700	89.508
V[Å <sup>3</sup> ]	196.976	210.781	230.831
E <sub>red, tot</sub> [eV]	-534.856	-521.598	-508.877

Tabla 5.27: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x1 dopadas con Zn<sup>2+</sup>.

defectos y la celda ideal, tal como se señaló en la ecuación 4.25 presentada en la página 50; para ello se deben utilizar las energías de red por unidad fórmula, las cuales se presentan en la tabla 5.28.

Compuesto	Energía de red		
	Ca	Mg	Zn
Y <sub>0.5</sub> M <sub>0.5</sub> AlO <sub>2.75</sub>	-132.288	-134.399	-133.714
Y <sub>0.75</sub> M <sub>0.5</sub> Al <sub>0.75</sub> O <sub>2.75</sub>	-128.742	-131.078	-130.400
YM <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> O <sub>2.75</sub>	-125.465	-127.868	-127.219

Tabla 5.28: Energías de red para las fórmulas mínimas de los compuestos dopados determinadas por el método de supercelda.

Las energías de sustitución para las superceldas 1x1x1 se presentan en la tabla 5.29. Se observa que de los tres tipos de superceldas, Y<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>AlO<sub>2.75</sub>, Y<sub>0.75</sub>M<sub>0.5</sub>Al<sub>0.75</sub>O<sub>2.75</sub> y YM<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>2.75</sub>, los casos donde se sustituyen dos posiciones de Y por el catión M<sup>2+</sup>, son las que presentan la menor energía de sustitución, indicando, que al igual que en el

Compuesto	Energía de sustitución		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.5}M_{0.5}AlO_{2.75}$	16.681	14.570	15.255
$Y_{0.75}M_{0.5}Al_{0.75}O_{2.75}$	20.227	17.891	18.570
$YM_{0.5}Al_{0.5}O_{2.75}$	23.504	21.102	21.750

Tabla 5.29: Energías de sustitución determinadas por el método de supercelda 1x1x1.

método de defecto puntual, la sustitución favorecida es en los sitios de Y.

También se observa, que la incorporación de  $Mg^{2+}$  en la estructura del  $YAlO_3$  es energéticamente favorable; sin embargo, el proceso global incluye la ruptura de la red cristalina del óxido de dopante; en la tabla 5.30 se indican las energías de dopaje en las superceldas 1x1x1.

Compuesto	Energía de dopaje		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.5}M_{0.5}AlO_{2.75}$	88.914	95.978	94.132
$Y_{0.75}M_{0.5}Al_{0.75}O_{2.75}$	92.460	99.299	97.447
$YM_{0.5}Al_{0.5}O_{2.75}$	95.986	102.510	100.627

Tabla 5.30: Energías de dopaje determinadas por el método de supercelda 1x1x1.

En este caso, es posible darse cuenta que al considerar la ruptura de los óxidos, el proceso de dopaje con  $Ca^{2+}$  es el de mejor energía, lo que corresponde con los resultados obtenidos con el método de defecto puntual. Para las celdas de mayor tamaño se observará que el catión  $Ca^{2+}$  es el que menor energía de dopaje presenta.

### Celda 1x1x2

Para plantear las celdas de mayor tamaño, como es el caso de las celdas 1x1x2, se necesita hacer un reescalamiento de los parámetros de red. En el caso de la celda 1x1x2, en lugar de tener parámetros con un valor  $a$ ,  $b$  y  $c$ , sus parámetros valen  $a$ ,  $b$  y  $2c$ , y en el caso de las posiciones de los átomos que conforman a la celda, si en una celda 1x1x1, un átomo tiene una posición  $(0.5, 0.5, 0.2)$ , en el caso de la celda 1x1x2, existirán dos átomos cuyas posiciones serán  $(0.5, 0.5, 0.1)$  y  $(0.5, 0.5, 0.6)$  dentro de la supercelda, y corresponden a la mitad del valor  $(0.2)$  y a ese mismo valor donde se le aplica una operación de traslación de  $+(0.5)$ .

Las posiciones de los cationes dopantes  $M^{2+}$  y vacancias generadas en las superceldas

$Y_8M_2Al_6O_{23}$ ,  $Y_7M_2Al_7O_{23}$  y  $Y_6M_2Al_8O_{23}$  se indican en la tabla 5.31.

Celda	Defecto	Coordenadas atómicas		
		x	y	z
$Y_8M_2Al_6O_{23}$	M en Al	0.5000	0.5000	0.2500
	M en Al	0.0000	0.5000	0.5000
	Vacancia de O	0.5283	0.7500	0.2123
$Y_7M_2Al_7O_{23}$	M en Al	0.5000	0.5000	0.7500
	M en Y	0.5268	0.2500	0.0019
	Vacancia de O	0.2105	0.5396	0.3546
$Y_6M_2Al_8O_{23}$	M en Y	0.5268	0.2500	0.5019
	M en Y	0.4732	0.7500	0.9981
	Vacancia de O	0.7105	0.5396	0.3954

Tabla 5.31: Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 1x1x2.

También se presentan los parámetros estructurales que describen a las superceldas planteadas para el dopaje con  $Ca^{2+}$  en la tabla 5.32,  $Mg^{2+}$  en la tabla 5.33 y  $Zn^{2+}$  en la tabla 5.34, donde además se indican los valores de las energías de red para las celdas globales y la energía de red para la fórmula mínima. Es importante notar que los parámetros  $c$  de estas superceldas tienen valores del orden de 10.5000 Å, que se debe a utilizar dos celdas unitarias que se extienden a lo largo del eje  $c$ .

Parámetro	$Y_8Ca_2Al_6O_{23}$	$Y_7Ca_2Al_7O_{23}$	$Y_6Ca_2Al_8O_{23}$
$a[\text{Å}]$	5.383	5.308	5.273
$b[\text{Å}]$	7.639	7.538	7.400
$c[\text{Å}]$	10.635	10.531	10.506
$\alpha[^\circ]$	89.826	89.646	89.501
$\beta[^\circ]$	89.978	90.018	89.343
$\gamma[^\circ]$	89.461	89.728	89.871
$V[\text{Å}^3]$	437.296	421.336	409.900
$E_{\text{red, tot}} [eV]$	-1095.322	-1110.465	-1125.705
$E_{\text{red, form min}} [eV]$	-136.915	-138.808	-140.713

Tabla 5.32: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con  $Ca^{2+}$ .

Con las energías de red obtenidas, es posible determinar las energías de sustitución de los cationes dentro de las superceldas, así como la energía de dopaje para estos sistemas; esta información se encuentra en las tablas 5.35 y 5.36, respectivamente.

Al igual que en las celdas 1x1x1, se cumple que la sustitución favorecida es en los sitios

Parámetro	$Y_8Mg_2Al_6O_{23}$	$Y_7Mg_2Al_7O_{23}$	$Y_6Mg_2Al_8O_{23}$
a[Å]	5.288	5.261	5.220
b[Å]	7.486	7.423	7.313
c[Å]	10.505	10.420	10.457
$\alpha$ [°]	89.974	90.083	89.712
$\beta$ [°]	90.733	89.596	88.419
$\gamma$ [°]	90.359	90.071	89.469
V[Å <sup>3</sup> ]	415.803	406.876	398.980
$E_{red, tot}$ [eV]	-1105.490	-1119.414	-1133.481
$E_{red, form min}$ [eV]	-138.186	-139.927	-141.685

Tabla 5.33: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con Mg<sup>2+</sup>.

Parámetro	$Y_8Zn_2Al_6O_{23}$	$Y_7Zn_2Al_7O_{23}$	$Y_6Zn_2Al_8O_{23}$
a[Å]	5.326	5.291	5.211
b[Å]	7.509	7.416	7.337
c[Å]	10.504	10.502	10.469
$\alpha$ [°]	89.680	89.675	89.891
$\beta$ [°]	89.368	90.122	88.676
$\gamma$ [°]	90.566	89.935	89.675
V[Å <sup>3</sup> ]	420.053	412.022	400.148
$E_{red, tot}$ [eV]	-1102.478	-1116.948	-1130.772
$E_{red, form min}$ [eV]	-137.810	-139.619	-141.347

Tabla 5.34: Parámetros estructurales y energía de red para las superceldas 1x1x2 dopadas con Zn<sup>2+</sup>.

Compuesto	Energía de sustitución		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.75}M_{0.25}AlO_{2.875}$	8.256	7.284	7.623
$Y_{0.875}M_{0.25}Al_{0.875}O_{2.875}$	10.161	9.042	9.351
$YM_{0.25}Al_{0.75}O_{2.875}$	12.054	10.783	11.159

Tabla 5.35: Energías de sustitución determinadas por el método de supercelda 1x1x2.

Compuesto	Energía de dopaje		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.75}M_{0.25}AlO_{2.875}$	80.489	88.692	86.500
$Y_{0.875}M_{0.25}Al_{0.875}O_{2.875}$	82.394	90.450	88.228
$YM_{0.25}Al_{0.75}O_{2.875}$	84.286	92.191	90.036

Tabla 5.36: Energías de dopaje determinadas por el método de supercelda 1x1x2.

de Y, así como la energía de sustitución sugiere que la incorporación de  $Mg^{2+}$  a la red es muy favorecida; sin embargo, el proceso completo de dopaje es más fácil de realizarse utilizando al catión  $Ca^{2+}$ . Comparando las energías obtenidas para las superceldas 1x1x2, se puede observar que las energías de sustitución y de dopaje disminuyen respecto a las celdas 1x1x1 debido al aumento en tamaño de las estructuras optimizadas.

### Celdas 2x1x2 y 2x2x2

Las posiciones atómicas de los defectos puntuales simulados en las superceldas 2x1x2 y 2x2x2 se presentan de forma respectiva en las tablas 5.37 y 5.38.

Celda	Defecto	Coordenadas atómicas		
		x	y	z
$Y_{16}M_2Al_{14}O_{47}$	M en Al	0.7500	0.5000	0.2500
	M en Al	0.7500	0.0000	0.7500
	Vacancia de O	0.2642	0.7500	0.2123
$Y_{15}M_2Al_{15}O_{47}$	M en Al	0.7500	0.0000	0.7500
	M en Y	0.7634	0.2500	0.5019
	Vacancia de O	0.3948	0.4604	0.6454
$Y_{14}M_2Al_{16}O_{47}$	M en Y	0.2634	0.2500	0.0019
	M en Y	0.0134	0.2500	0.7481
	Vacancia de O	0.3948	0.0396	0.1454

Tabla 5.37: Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 2x1x2.

Celda	Defecto	Coordenadas atómicas		
		x	y	z
$Y_{32}M_2Al_{30}O_{95}$	M en Al	0.5000	0.7500	0.0000
	M en Al	0.7500	0.0000	0.7500
	Vacancia de O	0.1052	0.2698	0.8546
$Y_{31}M_2Al_{31}O_{95}$	M en Al	0.0000	0.0000	0.5000
	M en Y	0.4866	0.8750	0.7519
	Vacancia de O	0.8948	0.5198	0.6454
$Y_{30}M_2Al_{32}O_{95}$	M en Y	0.2634	0.6250	0.0019
	M en Y	0.9866	0.8750	0.2519
	Vacancia de O	0.2358	0.1250	0.7877

Tabla 5.38: Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 2x2x2.

Como ya se comprobó con las celdas 1x1x2, el aumento del número de celdas unitarias

necesarias para modelar una supercelda, aumenta las dimensiones de las celdas optimizadas, por lo que no se presentarán los parámetros estructurales de los compuestos optimizados para el caso de las celdas 2x1x2 y 2x2x2, pero sí se presentan las energías de red de fórmula mínima en la tabla 5.39 para las superceldas 2x1x2, y en la tabla 5.40 para las celdas 2x2x2.

Compuesto	Energía de red		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.875}M_{0.125}AlO_{2.9375}$	-144.787	-145.250	-145.088
$Y_{0.9375}M_{0.125}Al_{0.9375}O_{2.9375}$	-143.805	-144.394	-144.214
$YM_{0.125}Al_{0.875}O_{2.9375}$	-142.683	-143.525	-143.325

Tabla 5.39: Energías de red para las fórmulas mínimas de las superceldas 2x1x2.

Compuesto	Energía de red		
	Ca	Mg	Zn
$Y_{0.9375}M_{0.0625}AlO_{2.96875}$	-146.872	-147.097	-147.018
$Y_{0.96875}M_{0.0625}Al_{0.96875}O_{2.96875}$	-146.340	-146.667	-146.577
$YM_{0.0625}Al_{0.9375}O_{2.96875}$	-145.818	-146.242	-146.141

Tabla 5.40: Energías de red para las fórmulas mínimas de las superceldas 2x2x2.

Por otra parte, se presentan las energías de sustitución de los cationes  $M^{2+}$  para las superceldas 2x1x2 y 2x2x2 en la tabla 5.41, y en la tabla 5.42, además, se presentan las energías de dopaje correspondientes.

Tipo de celda	Compuesto	Energía de sustitución		
		Ca	Mg	Zn
2x1x2	$Y_{0.875}M_{0.125}AlO_{2.9375}$	4.182	3.719	3.881
	$Y_{0.9375}M_{0.125}Al_{0.9375}O_{2.9375}$	5.164	4.576	4.755
	$YM_{0.125}Al_{0.875}O_{2.9375}$	6.286	5.444	5.644
2x2x2	$Y_{0.9375}M_{0.0625}AlO_{2.96875}$	2.097	1.872	1.951
	$Y_{0.96875}M_{0.0625}Al_{0.96875}O_{2.96875}$	2.629	2.302	2.392
	$YM_{0.0625}Al_{0.9375}O_{2.96875}$	3.151	2.727	2.828

Tabla 5.41: Energías de sustitución de las superceldas 2x1x2 y 2x2x2.

Se observa que al aumentar el tamaño de celda, las energías de sustitución y dopaje disminuyen, lo que significa que es más fácil de sustituir a los cationes, y esto tiene que ver con la disminución de la concentración de los defectos en la red cristalina, mientras menor es su concentración, menor diferencia respecto a una celda cristalina ideal; en la



Tipo de celda	Compuesto	Energía de dopaje		
		Ca	Mg	Zn
2x1x2	$Y_{0.875}M_{0.125}AlO_{2.9375}$	76.414	85.127	82.758
	$Y_{0.9375}M_{0.125}Al_{0.9375}O_{2.9375}$	77.397	85.984	83.632
	$YM_{0.125}Al_{0.875}O_{2.9375}$	78.518	86.852	84.521
2x2x2	$Y_{0.9375}M_{0.0625}AlO_{2.96875}$	74.329	83.280	80.828
	$Y_{0.96875}M_{0.0625}Al_{0.96875}O_{2.96875}$	74.862	83.710	81.269
	$YM_{0.0625}Al_{0.9375}O_{2.96875}$	75.384	84.135	81.705

Tabla 5.42: Energías de dopaje determinadas para las superceldas 2x1x2 y 2x2x2.

figura 5.49 se observa la tendencia que sigue la energía de dopaje respecto al volumen como una medida de concentración para la sustitución únicamente en sitios de Y, que es la más favorecida, para los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

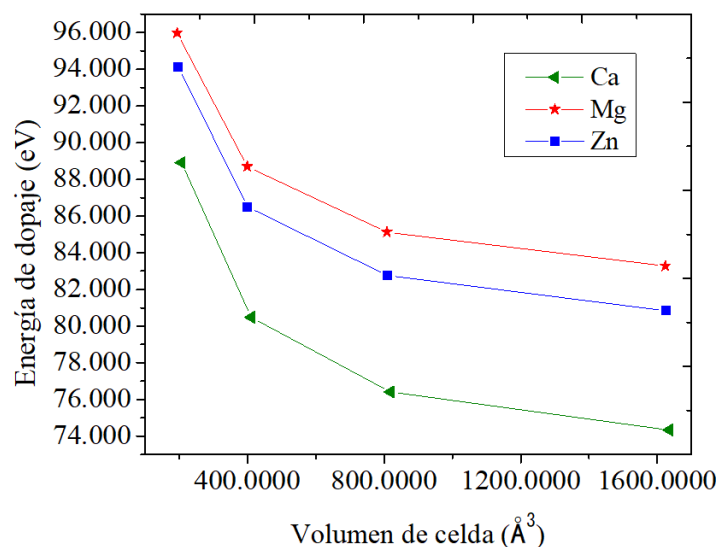


Figura 5.49: Tendencia de la energía de dopaje de  $M^{2+}$  para la sustitución en sitios de Y respecto al volumen de celda determinada por el método de supercelda.

El comportamiento que sigue la energía de dopaje indica que, mientras menor es la concentración de los defectos puntuales formados por un dopaje aliovalente, estudiados por el método de supercelda, la energía tiende a un valor que corresponde a la energía requerida para romper la estructura cristalina del óxido de dopante. Sin embargo, para el método de superceldas, no es correcto considerar defectos cuya concentración en la estructura cristalina sea baja, ya que el método únicamente diferencia dos estructuras, la ideal y la que presenta sitios atómicos, cuyas posiciones se excluyen, como son las vacancias, o donde se insertan otros átomos, como el caso de las sustituciones, por lo que no considera el aporte energético total de estos defectos a baja concentración; para

estos casos, las energías de defectos deben ser calculadas con el método de defecto puntual, que corresponde a un modelo a dilución infinita, donde sí se consideran los aportes energéticos de todos los defectos involucrados.

## 6. Conclusiones

- Se logró identificar a los potenciales que simulan las interacciones iónicas adecuadas para modelar a la estructura perovskita  $\text{YAlO}_3$ , y se encontró que realizar un ajuste al potencial  $\rho$  de las interacciones  $\text{Y-O}$  y  $\text{Al-O}$ , modifica las distancias de enlace y mejora el ajuste de la estructura optimizada.
- Los radios óptimos del modelo de Mott-Littleton para calcular la energía de defectos puntuales en el compuesto  $\text{YAlO}_3$  corresponden a los valores de 14 Å para la región 1, y 30 Å para la región 2a. Por otro lado, en el caso de un conjunto de defectos puntuales, como es el caso de las migraciones iónicas, los radios de 12 y 24 Å son adecuados para evitar errores de cálculo.
- Se determinó que los defectos Frenkel de O son los predominantes dentro de la estructura cristalina del  $\text{YAlO}_3$ , con energías de formación de 4.862 eV y 4.841 eV para las especies  $\text{O}_1$  y  $\text{O}_2$ ; el segundo tipo de defecto presente en el compuesto iónico, es el defecto tipo Schottky, que tiene una energía de formación de 5.055 eV.
- Las rutas de migración que predominan en el compuesto  $\text{YAlO}_3$  son las migraciones de vacancias de  $\text{O}^{2-}$  que utilizan los huecos entre los cationes de Y y Al y cuyos radios críticos son del orden de 0.200 Å por fuera de los octaedros  $\text{AlO}_6$ , siendo la migración denominada como “migración 4 de vacancias de  $\text{O}^{2-}$ ” la que presenta la menor energía de migración con un valor de 0.652 eV y un radio crítico de 0.228 Å respecto a  $\text{Al}^{3+}$ .
- Debido a que la especie  $\text{O}^{2-}$  es la que presenta las menores energías de migración, es viable considerar al compuesto  $\text{YAlO}_3$  como un sistema cristalino apto para ser evaluado como un posible electrolito sólido en una celda de combustible

de óxido sólido.

- El dopaje aliovalente con Ca, partiendo de CaO, es el que presenta la menor energía de dopaje comparado con los compuestos MgO, ZnO y Na<sub>2</sub>O. Además, se determinó que el método de defecto puntual, funciona para identificar a la especie que presenta las menores energías de dopaje, porque considera los aportes energéticos de los defectos formados a dilución infinita, mientras que el método de supercelda funciona para modelar defectos con una concentración alta en el sistema cristalino.

## A. Defectos cristalinos

En la tabla A.1 se encuentran las posiciones atómicas de los defectos intersticiales calculados para los cationes, además, en las figuras A.1a y A.1b se visualizan los defectos intersticiales calculados para estos cationes ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ ). En la tabla A.2 se encuentran las posiciones atómicas para la especie  $\text{O}^{2-}$ ; en la figura A.2 se visualizan estos 12 intersticios de  $\text{O}^{2-}$ . Las energías asociadas a todos esos defectos intersticiales se encuentran en la tabla A.2.

Especie	Número de defecto	x	y	z	$E_{\text{defecto}} [eV]$
Y	1	0.7444	0.7500	0.7704	-21.850
	2	0.5000	0.5000	1.0000	-22.722
	3	0.5395	0.2500	0.2500	-21.878
Al	1	0.7444	0.7500	0.7704	-38.761
	2	0.5000	0.5000	1.0000	-40.654
	3	0.5965	0.4868	1.0969	-40.454
	4	0.5395	0.2500	0.2500	-42.375

Tabla A.1: Coordenadas atómicas de los defectos intersticiales para los cationes  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  calculados en la estructura YAP.

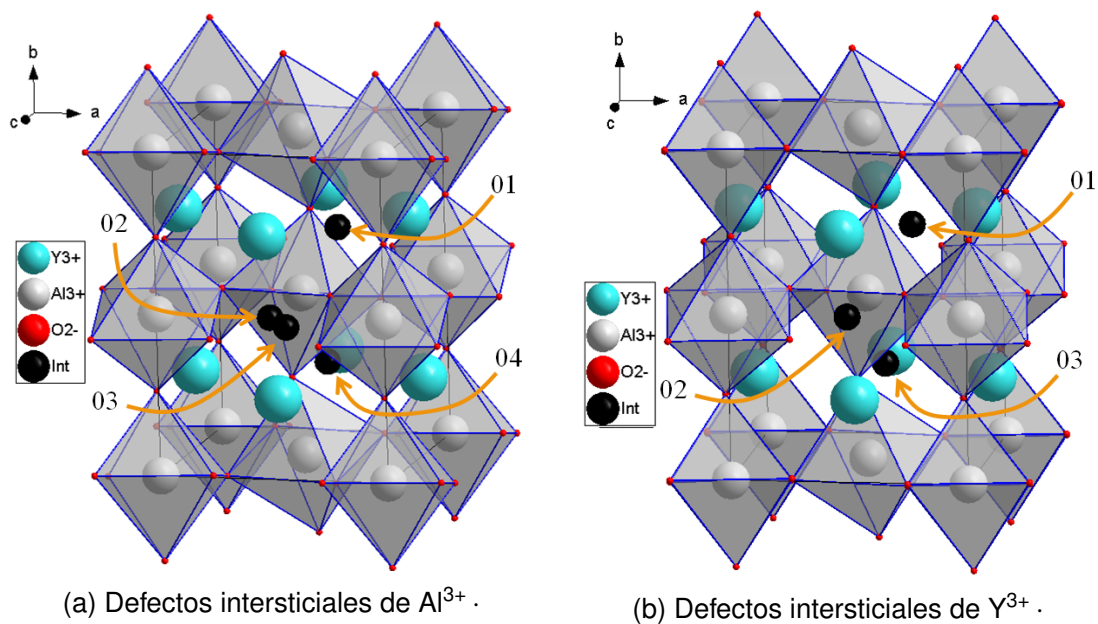
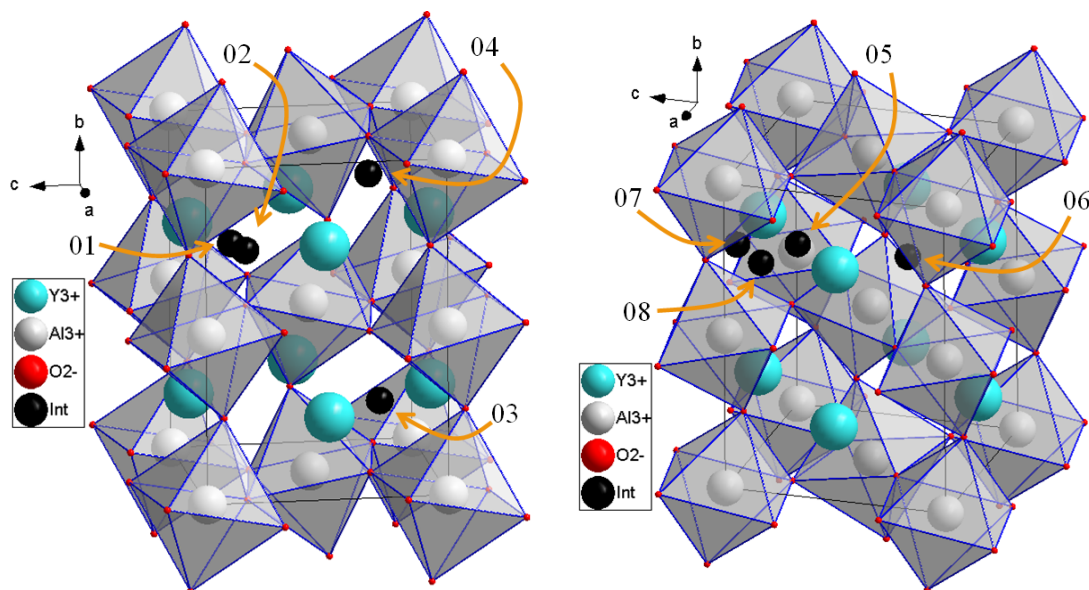


Figura A.1: Visualización de los defectos intersticiales de cationes en la estructura YAP.

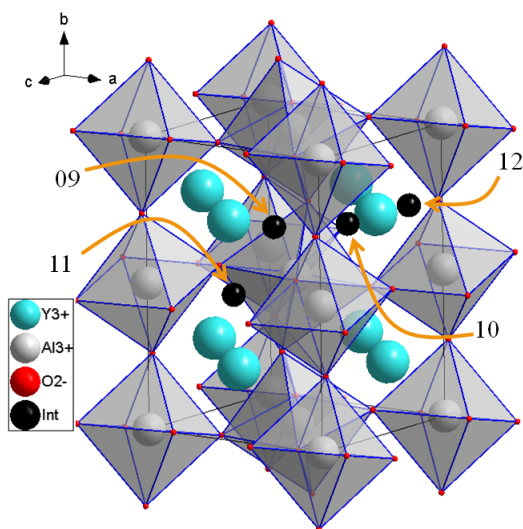
Especie	Número de defecto	x	y	z	$E_{\text{defecto}} [\text{eV}]$
O	1	0.8616	0.7500	0.8750	-12.574
	2	0.9911	0.7500	0.8346	-12.409
	3	0.7768	0.2500	0.2500	-11.483
	4	0.4866	0.8750	0.2481	-12.522
	5	0.7411	0.7500	0.7500	-11.483
	6	0.7411	0.7500	0.2500	-11.562
	7	0.8244	0.7500	0.9987	-8.946
	8	0.9911	0.7500	0.8346	-12.409
	9	0.7366	0.7500	0.9981	-12.574
	10	0.9866	0.7500	0.7519	-12.577
	11	0.5000	0.5000	1.0000	-11.535
	12	0.9866	0.7500	0.2519	-12.405

Tabla A.2: Coordenadas atómicas de los defectos intersticiales calculados para el ion  $\text{O}^{2-}$  en la estructura YAP.



(a) Defectos intersticiales 01-04 de  $O^{2-}$  .

(b) Defectos intersticiales 05-08 de  $O^{2-}$  .



(c) Defectos intersticiales 09-12 de  $O^{2-}$  .

Figura A.2: Visualización de los defectos intersticiales de cationes en la estructura YAP.

# Referencias bibliográficas

- Ball, J. A. (2006). *Computer Simulation of Disorder in Ceramic Materials*. Tesis doctoral, Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., y Scheffler, M. (2019). New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 5(2):eaav0693.
- Basavalingu, B., Vijaya Kumar, M., Girish, H., y Yoda, S. (2013). Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped yttrium aluminium perovskite R:YAlO<sub>3</sub> (R=Nd, Eu, Er). *Journal of Alloys and Compounds*, 552:382–386.
- Binks, D. J. (1994). *Computational Modelling of Zinc Oxide and Related Oxide Ceramics*. Tesis doctoral, University of Surrey.
- Blasco, J., Stankiewicz, J., y García, J. (2006). Phase segregation in the Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> series. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3):898–908.
- Bush, T. S., Gale, J. D., Catlow, C. R. A., y Battle, P. D. (1994). Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *J. Mater. Chem.*, 4:831–837.
- Carvalho, J., De Vicente, F., Pairis, S., Odier, P., Hernandez, A., e Ibanez, A. (2009). Synthesis of YAP nanopowder by a soft chemistry route. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12):2511–2515.
- Catlow, C. R. A. y Mackrodt, W. C. (1982). *Computer Simulation of Solids*. Springer-Verlag.
- Cleave, A. R. (2006). *Atomistic scale simulations for waste form applications*. Tesis doctoral, Imperial College of Science, Technology and Medicine.



- Dick, B. G. y Overhauser, A. W. (1958). Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Phys. Rev.*, 112:90–103.
- Diehl, R. y Brandt, G. (1975). Crystal structure refinement of  $\text{YAlO}_3$ , a promising laser material. *Materials Research Bulletin*, 10(2):85–90.
- Feng, Y., Wu, J., Chi, Q., Li, W., Yu, Y., y Fei, W. (2020). Defects and aliovalent doping engineering in electroceramics. *Chemical Reviews*, 120(3):1710–1787. PMID: 31899631.
- Gale, J. D. (1997). GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 93:629–637.
- Gale, J. D. y Rohl, A. L. (2003). The general utility lattice program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5):291–341.
- Gao, H. y Wang, Y. (2007). Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{YAlO}_3$  under UV–VUV excitation. *Materials Research Bulletin*, 42(5):921–927.
- Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11):3384–3392.
- Gómez-García, J. F. (2010). *Estudio del transporte eléctrico en el bronce de niobio:  $\text{CeNb}_3\text{O}_9$* . Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gómez-García, J. F. (2014). *Estudio experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita  $\text{Ln}_3\text{TaO}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ )*. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Harada, M. y Goto, M. (2006). Synthesis of Y–Al–O compounds by a polymer complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:1193–1195. Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan.
- Hariharan, R., Venkatasubramanian, A., y Gopalan, P. (2010). Solid-state synthesis and characterization of Ca-substituted  $\text{YAlO}_3$  as electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14:1657–1666.

- Howard, C. J. y Stokes, H. T. (2002). Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 58(3 Part 2):565.
- Ishihara, T., Sammes, N. M., y Yamamoto, O. (2003). Chapter 4 - electrolytes. En Singhal, S. C. y Kendall, K., editores, *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, pp. 83 – 117. Elsevier Science, Amsterdam.
- Ivers-Tiffée, E., Weber, A., y Herbristrit, D. (2001). Materials and technologies for SOFC-components. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10):1805–1811.
- Jackson, R. A. y Catlow, C. R. A. (1988). Computer simulation studies of zeolite structure. *Molecular Simulation*, 1(4):207–224.
- Johnsson, M. y Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. En *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. American Cancer Society.
- Kantorovich, L. (2004). *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. Springer.
- Kilner, J. y Brook, R. (1982). A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, 6(3):237–252.
- Koide, H., Someya, Y., Yoshida, T., y Maruyama, T. (2000). Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*, 132(3):253–260. Solid Oxide Fuel Cells dedicated to Prof. H. Tagawa.
- Lewis, G. V. y Catlow, C. R. A. (1985). Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(6):1149–1161.
- Loutts, G. B., Warren, M., Taylor, L., Rakhimov, R. R., Ries, H. R., Miller, G., Noginov, M. A., Curley, M., Noginova, N., Kukhtarev, N., Caulfield, H. J., y Venkateswarlu, P. (1998). Manganese-doped yttrium orthoaluminate: A potential material for holographic recording and data storage. *Phys. Rev. B*, 57:3706–3709.
- Mathur, S., Shen, H., Rapalaviciute, R., Kareiva, A., y Donia, N. (2004). Kinetically controlled synthesis of metastable  $\text{YAlO}_3$  through molecular level design. *J. Mater. Chem.*, 14:3259–3265.
- Medraj, M., Hammond, R., Parvez, M., Drew, R., y Thompson, W. (2006). High tempe-

- perature neutron diffraction study of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16):3515–3524.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J., y Tarr, D. A. (2014). *Inorganic Chemistry*. Pearson.
- Mott, N. F. y Littleton, M. J. (1938). Conduction in polar crystals. i. electrolytic conduction in solid salts. *Trans. Faraday Soc.*, 34:485–499.
- Nikl, M., Yoshikawa, A., Vedda, A., y Fukuda, T. (2006). Development of novel scintillator crystals. *Journal of Crystal Growth*, 292(2):416–421. The third Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology.
- O'Connell, M., Norman, A., Hüttermann, C., y Morris, M. (1999). Catalytic oxidation over lanthanum-transition metal perovskite materials. *Catalysis Today*, 47(1):123–132.
- Pihlatie, M. (2010). Stability of Ni-YSZ composites for solid oxide fuel cells during reduction and re-oxidation. *VTT Publications*, (740).
- Romero, J., Montoya, E., Bausá, L., Agulló-Rueda, F., Andreetta, M., y Hernandez, A. (2004). Multiwavelength laser action of  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAIO}_3$  single crystals grown by the laser heated pedestal growth method. *Optical Materials*, 24(4):643–650.
- Ruiz-Trejo, E., Islam, M., y Kilner, J. (1999). Atomistic simulation of defects and ion migration in  $\text{LaYO}_3$ . *Solid State Ionics*, 123(1):121–129.
- Sands, D. E. (1993). *Introduction to Crystallography*. Dover publications.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767.
- Shirpour, M., Sani, M. F., y Mirhabibi, A. (2007). Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite  $\text{YAIO}_3$  structure. *Ceramics International*, 33(8):1427–1433.
- Singhal, S. C. y Kendall, K. (2003). En *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, pp. 149–171. Elsevier Science, Amsterdam.
- Sun, C. y Stimming, U. (2007). Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171(2):247–260.

- Tanner, P., Law, P.-T., Wong, K.-L., y Fu, L. (2003). Performed sol-gel synthesis and characterization of  $\text{YAIO}_3$ . *Journal of Materials Science*, (38):4857–4861.
- Taroco, H. A., Santos, J. A. F., Domingues, R. Z., y Matencio, T. (2011). Ceramic materials for solid oxide fuel cells, advances in ceramics. En Sikalidis, C., editor, *Advances in Ceramics: Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, pp. 423–446. InTech.
- Tejuca, L. G. y Fierro, J. L. G. (1993). *Properties and Applications of perovskite-type oxides*. Marcel Dekker.
- Tilley, R. J. D. (2004). *Understanding Solids*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Tilley, R. J. D. (2008). *Defects in Solids*. John Wiley & Sons, Inc.
- Travis, W., Glover, E. N. K., Bronstein, H., Scanlon, D. O., y Palgrave, R. G. (2016). On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chem. Sci.*, 7:4548–4556.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley.
- Woodward, P. M. (1997). Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallographica Section B*, 53(1):32–43.
- Wyckoff, R. W. G. (1963). *Crystal Structures - Volume 1*. Interscience Publishers.
- Zhydachevskii, Y., Durygin, A., Suchocki, A., Matkovskii, A., Sugak, D., Bilski, P., y Warchol, S. (2005). Mn-doped  $\text{YAIO}_3$  crystal: a new potential TLD phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227(4):545–550.