



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

ESTUDIO DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO EN EL BRONCE DE NIOBIO: CeNb_3O_9

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSÉ FRANCISCO GÓMEZ GARCÍA



TUTOR: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado AÑO: 2010



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al CONACYT por la beca de estudios de posgrado número 223385.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, su guía, apoyo, consejo y amistad son invaluableles.

A los miembros del jurado: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, a la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, al Dr. Lauro Bucio Galindo, al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno y al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por los consejos que contribuyeron a la consolidación de este trabajo.

Este trabajo fue realizado en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y presentado como exposición oral dentro del 44° Congreso Mexicano de Química que se llevó a cabo del 26 al 30 de septiembre de 2009 en la ciudad de Puebla Puebla, México.

A Patrícia.

A mis padres.

Índice general

1. Introducción	10
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo principal	12
2.2. Objetivos particulares	12
3. Experimental	14
3.1. Síntesis	14
3.2. Estructura a temperatura ambiente	14
3.3. Estructura a altas temperaturas	15
3.4. Conductividad eléctrica	15
3.5. Simulaciones atomísticas	15
3.5.1. Cálculo de la energía	15
3.5.2. Optimización de la celda	19
3.6. Análisis Térmico	20
4. Análisis estructural de CeNb_3O_9	21
4.1. Los primeros reportes	21
4.2. ¿Bronce o perovskita?	24
4.2.1. Estructura de bronce de tungsteno	25
4.2.2. Estructura perovskita	26
4.3. La estructura de CeNb_3O_9	26
4.4. Estructura a altas temperaturas	29
4.5. Cambio de sistema cristalino y orden de cationes cerio	34
5. Conductividad eléctrica en CeNb_3O_9	39
5.1. Las primeras hipótesis	39
5.2. Los últimos estudios	40

5.3.	Los estudios del presente trabajo	44
5.4.	Análisis térmico	48
6.	Simulaciones atomísticas en el compuesto CeNb_3O_9	
	52	
6.1.	Resultados de la optimización de la celda	52
6.2.	Defectos	57
6.2.1.	Defectos en CeNb_3O_9	59
6.2.2.	Defectos en Ce_2O_3 y Nb_2O_5	62
6.2.3.	Desorden Schottky en CeNb_3O_9	63
6.2.4.	Desorden Frenkel de oxígeno en CeNb_3O_9	65
6.3.	Migración de iones	65
6.3.1.	Migración de cationes de cerio	66
6.3.2.	Migración de oxígeno	70
7.	Conclusiones	84
A.	Notación de Kröger-Vink para defectos en sólidos cristalinos	86
B.	Conductividad eléctrica y transporte de masa	88
B.1.	Primera ley de Fick	88
B.2.	Difusión y conductividad: la relación de Nernts-Einstein	91
C.	Datos cristalográficos	93
C.1.	Óxido de cerio (III)	93
C.2.	Óxido de niobio (V)	94
C.3.	Supercelda $2 \times 2 \times 2$ de CeNb_3O_9	94

Índice de figuras

3.1. Representación de la polarización de un ión mediante el modelo de capas.	18
4.1. Celda unitaria para la perovskita de LaNb_3O_9 reportada por Iyer y Smith.	22
4.2. Diagrama de los posibles grupos espaciales que puede adoptar la estructura cristalina de las perovskitas pertenecientes a la familia LnNb_3O_9 . Tomada del trabajo de Howard y Stokes [20].	24
4.3. Izquierda: estructura de WO_3 [24]. Derecha: estructura de NaWO_3 [25].	25
4.4. Gráfico de un ajuste por el método de Rietveld para CeNb_3O_9 .	28
4.5. Celda unitaria de CeNb_3O_9 , se presentan tres direcciones cristalográficas: a , b y c .	29
4.6. Patrones de difracción para CeNb_3O_9 en el intervalo de 150 °C a 600 °C.	30
4.7. Parámetros de red y volumen de la celda de CeNb_3O_9 como función de la temperatura. Un cambio de sistema cristalino se aprecia entre 450 °C y 500 °C.	31
4.8. Celda unitaria para CeNb_3O_9 con grupo espacial $P4/mmm$ (No. 123) a 500 °C.	32
4.9. Dependencia del cuadrado de la deformación ortorrómbica con la temperatura, la línea indica un ajuste lineal para los datos antes de 471 °C.	35
4.10. Representación de un rectángulo y un cuadrado con la misma diagonal y diferentes catetos características análogas a la cara c de las celdas ortorrómbica y tetragonal del compuesto CeNb_3O_9 , respectivamente. La diagonal estaría constituida por los radios de los átomos de cerio y oxígeno.	36
4.11. Factor de ocupación de cerio como función de la temperatura en los parámetros de red a y b .	38
5.1. Conductividad de CeNb_3O_9 puro y dopado con Mg. Tomada de [1].	43
5.2. Conductividad del bronce de niobio en función de la presión parcial de oxígeno. Tomada de [1].	43

5.3.	Conductividad de CeNb_3O_9 en el intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C.	45
5.4.	Energías de activación determinadas para los procesos de conducción eléctrica en CeNb_3O_9	46
5.5.	Determinación de la temperatura de discontinuidad en el proceso de conducción eléctrica.	47
5.6.	Gráfico de Arrhenius de la resistividad de CeNb_3O_9	48
5.7.	Gráficos de resistividad de CeNb_3O_9 considerando el mecanismo VRH. No es posible distinguir la dimensionalidad de la conducción en el intervalo de conducción electrónica representado por el segmento de recta.	49
5.8.	Gráfico de termogravimetría como función de la temperatura en atmósfera de aire.	50
5.9.	Gráfico de DTG y conductividad para CeNb_3O_9	50
6.1.	Izq.: estructura cristalina determinada por rayos X con el G. E. $Cmmm$; las líneas punteadas representan planos de espejo. Der.: celda unitaria calculada con GULP, se aprecia la formación de otros planos de espejo que modifica el grupo espacial del compuesto a $Pmmm$ cuya celda unitaria se representa en color verde.	54
6.2.	Celda unitaria con los parámetros experimentales. Las letras representan dirección cristalográfica perpendicular a cada cara.	55
6.3.	Celda unitaria con los parámetros calculados.	56
6.4.	Esquema general de la aproximación de Mott-Littlelton para un defecto cristalino.	58
6.5.	Gráfico de energía de formación de una vacancia de oxígeno en CeNb_3O_9 como función del número de iones contenidos en la <i>región I</i> . Los números en el gráfico indican el tamaño de la región en angstroms.	59
6.6.	Supercelda usada en los cálculos de migración de cerio, el tamaño corresponde a 2x2x2 de la celda unitaria. Puede notarse la existencia de sitios vacíos que corresponden con las vacancias de Ce^{3+}	61
6.7.	Ilustración de las diferentes posiciones cristalográficas para los átomos de oxígeno (en números) y las rutas de migración para los iones Ce^{3+} y O^{2-} en líneas punteadas (cada ruta se nombra según el ión que se mueve) en una porción de la celda unitaria.	67
6.8.	En la migración de cerio, éste tiene que atravesar un cuadrado formado por iones oxígeno.	68

6.9. Perfil energético de la migración de cerio cuando se desplaza hacia un sitio vacante en la red cristalina. Ruta Ce I.	69
6.10. Perfil energético de la migración de cerio hacia un sitio ocupado en la red cristalina. Ruta Ce I.	70
6.11. Perfil energético para la migración de cerio en la dirección [010]. Ruta Ce II.	71
6.12. Perfil energético par la migración de cerio en la dirección [010]. Ruta Ce II.	72
6.13. Perfil energético para la migración de un átomo de Ce hacia el plano vacante. Ruta Ce III.	73
6.14. Perfil energético de la migración de átomo de cerio hacia el plano desocupado. Ruta Ce III.	74
6.15. Hueco definido por los átomos de Ce y Nb por el cual debe cruzar el ión O^{2-} durante la migración. A la derecha se encuentra esquematizado el mismo hueco pero los átomos se han representado con un tamaño proporcional a sus radios iónicos.	74
6.16. Izquierda: migración en línea recta sobre la arista del octaedro. Derecha: migración en trayectoria circular lejos del átomo de Nb.	75
6.17. Arriba: Migración de oxígeno de posición O1 a O2. Abajo: Energía de activación en función de la distancia al átomo de Nb, la línea punteada hace referencia a la energía correspondiente a la trayectoria lineal. . . .	76
6.18. Arriba: Perfil energético de la migración de O1 a O3. Abajo: Energía de activación en función de la distancia O-Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.	77
6.19. Arriba: Perfil energético de la migración de O1 a O4. Abajo: Energía de activación como función de la distancia de Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.	78
6.20. Arriba: perfil energético para la migración de O2 a O4. Abajo: energía de activación en función de la distancia al átomo de Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.	79
6.21. Arriba: perfil energético de la migración de O2 a O3. Abajo: energía de migración en función de la distancia al átomo de Nb; la línea punteada señala la posición de la trayectoria recta.	81
6.22. La energía de migración de oxígeno es mínima cuando existe la brecha formada por tres cationes.	83
6.23. Energía de migración como función de la distancia de la ruta de migración.	83

B.1. Migración intersticial de un átomo y su perfil energético durante su trayectoria.	89
B.2. Perfil energético de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.	92

Índice de cuadros

3.1.	Potenciales de Buckingham usados en el presente trabajo.	17
3.2.	Parámetros del modelo de capas usados; tomados de los trabajos de Gabriele Balducci, et. al. y Gerdjan Busker, et. al.	19
4.1.	Parámetros de red reportados para LaNb_3O_9 en el trabajo de Iyer y Smith [15].	23
4.2.	Posiciones atómicas determinadas para LaNb_3O_9 en el trabajo de Iyer y Smith [15].	23
4.3.	Parámetros de la celda unitaria determinados para el bronce de niobio en este trabajo y en reportes anteriores.	28
4.4.	Posiciones atómicas dentro de la celda cristalina de CeNb_3O_9	29
4.5.	Valores de R_f para los refinamientos de los patrones de difracción de rayos X en altas temperaturas	31
4.6.	Algunas propiedades de cationes A que componen a la familia de bronce de niobio.	32
4.7.	Parámetros de la celda unitaria para CeNb_3O_9 a 500°C	33
4.8.	Posiciones atómicas dentro de la celda tetragonal para CeNb_3O_9 a 500°C	33
4.9.	Posibles valores de f y su relación en los parámetros de red reales en el compuesto CeNb_3O_9	37
5.1.	Energías de activación de algunos semiconductores tipo n	47
6.1.	Datos determinados experimentalmente y calculados del sistema cristalino para el compuesto CeNb_3O_9	53
6.2.	Posiciones cristalográficas para CeNb_3O_9	53
6.3.	Distancias interatómicas en la celda calculada.	56
6.4.	Valores de propiedades físicas calculados para CeNb_3O_9	57
6.5.	Energías de formación de vacancias para los diferentes átomos en la celda unitaria de CeNb_3O_9	60

6.6. Comparación de algunos parámetros calculados entre la celda y la supercelda.	61
6.7. Energías calculadas para Ce_2O_3	62
6.8. Energías calculadas para Nb_2O_5	62
6.9. Energías para los diferentes tipos de desorden en CeNb_3O_9	65
6.10. Energías de migración de oxígeno y su relación con la brecha formada por cationes en la perovskita.	82
6.11. Distancias de migración y las correspondientes energías de migración.	82

Resumen

Este trabajo trata del estudio del sistema CeNb_3O_9 . En éste se contempla la síntesis, llevada a cabo por el método convencional de estado sólido; el análisis estructural a partir de los datos de difracción de rayos X de las muestras en polvos, tanto a temperatura ambiente como en el intervalo de 150 °C a 600 °C; la conductividad eléctrica en el intervalo de 1000 °C a 25 °C y se ha hecho un estudio de simulaciones atomísticas, a partir del cual se propone un mecanismo de transporte en el intervalo de predominio de la conducción iónica.

La síntesis se realizó por el método convencional de estado sólido, a partir de cantidades estequiométricas de CeO_2 y Nb_2O_5 , un mezclado íntimo de estos y una posterior calcinación a 1350 °C en atmósfera de aire, mediante la cual se asegura la existencia de un sistema en una fase.

El análisis estructural, realizado por difracción de rayos X, no mostró desviaciones importantes, con respecto a trabajos previos reportados, sin embargo, el análisis de rayos X a altas temperaturas reveló la existencia de un cambio de fase cristalina. En éste la simetría del sistema cambia de ortorrómbica a tetragonal a una temperatura de 470 °C, que fue estimada a partir de la evaluación del parámetro de deformación ortorrómbica como función de la temperatura.

Las medidas de conductividad eléctrica de CeNb_3O_9 en el intervalo de 1000 °C a 25 °C han permitido establecer la existencia de varios intervalos en los que la energía de activación del transporte toma valores diferentes. A temperatura superiores a 800 °C el proceso de conducción tiene una $E_a = 0.78$ eV que se ha asociado con movimiento de electrones y procesos de oxidación y reducción en el material; en el intervalo de 800 °C a 300 °C se observa una $E_a = 0.39$ eV que se asocia al movimiento de oxígeno en la red cristalina; en el intervalo de 300 °C a 200 °C se encuentra una E_a de 0.25 eV asociada al movimiento de electrones y que se modifica a un valor de 0.12 eV considerando la teoría de semiconductores; a temperaturas inferiores de 200 °C y hasta 25 °C, el mecanismo de conducción adquiere la E_a de 0.39 eV.

Se determinó el cambio de energía asociada con los desórdenes Schottky y Frenkel en la red cristalina y con base en los resultados se concibieron posibles rutas de migración de los principales portadores de carga en el sistema. La energía de migración calculada para cada especie proporciona información que está en buen acuerdo con los datos experimentales, pues, de acuerdo con los resultados de la simulación atomística, el átomo de oxígeno posee la menor energía de migración, además de que su desplazamiento en la red puede ser en dos dimensiones.

Capítulo 1

Introducción

En el ámbito de los dispositivos electroquímicos de estado sólido existe un marcado interés por aquellos materiales que pueden funcionar como electrodos o electrolitos para las celdas combustibles a base de óxido sólido que operan en el intervalo de altas temperaturas. Con este propósito los materiales deben presentar una buena conductividad en el intervalo de las llamadas temperaturas intermedias (600-800 °C). Así, se ha avanzado mucho en sistemas como la zirconia estabilizada con ytria (YSZ), la ceria dopada con tierras raras ($Ln_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$), las perovskitas a base de lantano, Sr, Ga y Mg (LGSM) y otros. Por otro lado están las baterías de ion-Li, en las que los diseños más seguros involucran la disponibilidad de materiales con baja conductividad eléctrica y una mejor estabilidad química que aquella ofrecida por los electrolitos a base de compuestos orgánicos.

En el presente trabajo se estudia el transporte eléctrico en el sistema $CeNb_3O_9$, que por sus características estructurales y químicas ha sido sugerido como un buen candidato para ser utilizado en los dispositivos de las celdas combustibles. De este material se aprecia el que tenga una buena conductividad mixta de oxígeno y de electrones que depende de la presión parcial de oxígeno. Desde un punto de vista estructural, el sistema $CeNb_3O_9$ presenta además una gran cantidad de sitios vacantes que podrían hospedar iones Li^+ y así funcionar como electrodo o como electrolito en una celda electroquímica.

El sistema $CeNb_3O_9$ ha tenido varias incursiones de estudio importantes [1, 2]; en las que se determinó que, a temperaturas superiores a 800 °C, la conductividad es de carácter electrónico aunada a procesos de oxido-reducción en el sistema. También se postuló que el proceso de conducción, por debajo de esta temperatura y hasta 500 °C, está gobernado por el transporte de oxígeno, debido al comportamiento de las propiedades eléctricas en diferentes atmósferas. Sin embargo aún existen aspectos de su

caracterización que han quedado sin explorar.

En el trabajo que aquí se presenta se aborda el comportamiento eléctrico a temperaturas inferiores de los 500 °C así como un estudio de difracción de rayos X a altas temperaturas con el fin de obtener una propuesta sobre la forma en la que se relacionan las propiedades como estructura cristalina, presión parcial de oxígeno y temperatura con su comportamiento eléctrico.

También se hace uso de las simulaciones atomísticas como herramienta complementaria para determinar los portadores de carga en el sistema, mismos que aún son tema de controversia. Estas simulaciones permitirán determinar la energía de los defectos cristalinos y la energía de migración de iones en la red del compuesto; estos valores serán comparados con los datos obtenidos de manera experimental, acerca de la estructura y conductividad, y con ello establecer relaciones adecuadas entre el panorama experimental y el teórico para el compuesto CeNb_3O_9 .

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo principal

Elucidar el mecanismo de transporte eléctrico y en consecuencia a sus portadores de carga en el compuesto CeNb_3O_9 .

2.2. Objetivos particulares

- Sintetizar por el método de estado sólido convencional el compuesto con fórmula CeNb_3O_9 .
- Por medio de la difracción de rayos X caracterizar la fase deseada en el compuesto con el fin de evaluar los parámetros de red y posiciones atómicas a través del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma experimental.
- Evaluar la evolución de los parámetros de la celda cristalina en función de la temperatura (150 °C a 600 °C) por medio de difracción de rayos X en alta temperatura.
- Determinar las propiedades de transporte eléctrico en el intervalo de 1000 °C a 25 °C.
- Calcular la energía asociada a la formación de vacancias y defectos intersticiales de los átomos en la red cristalina por medio de simulaciones atomísticas.
- Calcular el cambio de energía asociado a los desórdenes Schottky y Frenkel en la red del compuesto a partir de la energía de los defectos individuales previamente calculados.
- Determinar a los posibles portadores de carga iónicos en el sistema.

- Calcular la energía de migración para las rutas favorables de los probables portadores de carga con ayuda de las simulaciones atomísticas.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Síntesis

La síntesis del compuesto se realizó por el método convencional de estado sólido. Cantidades estequiométricas de CeO_2 (Strem Chemicals Inc. 99.9 %) y Nb_2O_5 (Strem Chemicals Inc. 99.9 %) fueron mezcladas en mortero de ágata usando acetona como medio de dispersión. La mezcla se prensó de manera uniaxial (50 MPa) para formar pastillas de 13 mm de diámetro que fueron calcinadas en atmósfera de aire (0.16 atm de $p\text{O}_2$ en la Ciudad de México) a 1350 °C por un periodo de 4 días. El resultado fueron pastillas color café oscuro con una densidad de 92 % (determinada por el método de Arquímedes) respecto a la teórica (calculada por rayos X).

3.2. Estructura a temperatura ambiente

La estructura cristalina del compuesto fue estudiada por difracción de rayos X por método de polvos en un equipo Siemens D-5000 con ánodo de Cu con radiación K_α con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y un detector de centelleo. La radiación K_β se eliminó con un monocromador de níquel. El patrón de difracción se colectó en el intervalo de 5 ° a 110 ° en la escala de 2θ con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de colección de datos de 12 s. El refinamiento del patrón de difracción se realizó con el programa FullProf versión 4.0 con la interfaz gráfica WinPLOTR (versión marzo de 2009) de J. Rodríguez Carvajal [3], bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial $Cmmm$ (No. 65). Los parámetros refinados en orden de ejecución fueron: coeficientes del polinomio que modela el fondo, factor de escala, parámetros de celda (a , b y c), perfil de pico, parámetro de orientación preferencial, posiciones atómicas (z de Nb, y de O1, z de O1, x de O2 y z de O2) y por último se refinó el desplazamiento respecto al cero del goniómetro.

3.3. Estructura a altas temperaturas

El análisis de la estructura cristalina en el intervalo de temperatura de 150 °C a 600 °C se realizó en la División Académica de Ciencias Básicas UAJT ubicada en Cunduacán, Tabasco; bajo la supervisión del Dr. R. Falconi. El equipo usado fue Bruker D8 Advance con ánodo de Cu con radiación K_{α} con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, un detector de centelleo, un monocromador de níquel y una cámara de alta temperatura modelo MIR con un portamuestra de Tántalo. El patrón de difracción se colectó en el intervalo de 5° a 95° en la escala de 2θ con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de colección de datos de 9 s. El análisis por el método de Rietveld se realizó de manera análoga al practicado a la estructura a temperatura ambiente.

3.4. Conductividad eléctrica

Las mediciones de conductividad se realizaron por la técnica de 2 puntas en d. c. sobre una porción tetragonal de una pastilla con dimensiones 2.8 x 1.7 x 13 mm; se ataron dos electrodos de platino en la sección más larga de la muestra a una distancia de 8.4 mm uno del otro, para asegurar el contacto con la muestra se pintaron con Pt en suspensión (Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K.) y, después, la muestra pintada, fue calcinada en una mufla a 600 °C por 2 horas. La barra con electrodos se colocó dentro de una celda de cuarzo equipada con un termopar tipo K para monitorear la temperatura dentro de la celda. La resistencia de la barra se midió con un electrómetro KEITHLEY 6514 System Electrometer en una atmósfera de aire seco ($H_2O < 3.5 \text{ ppm}$) en el intervalo de temperatura de 1000 °C a 25 °C determinada con el termopar de la celda acoplado a un termómetro Escort 20 TC Thermometer. Para asegurar el equilibrio del sistema, cada medición se realizó 6 horas después de establecer la temperatura de trabajo.

3.5. Simulaciones atomísticas

Las simulaciones atomísticas fueron realizadas con el programa GULP (General Utility Lattice Program) versión 3.1 de J. Gale en el sistema operativo Ubuntu 9.04 con Núcleo Linux 2.6.28-11.37-generic, a través de un ordenador con procesador Intel Centrino con velocidad de 2 GHz y 3 Gb en memoria RAM.

3.5.1. Cálculo de la energía

La energía de red en un cristal iónico puede ser descrita por dos tipos de interacciones: las de largo alcance, cuya principal contribución es el potencial coulombiano; y las de corto alcance en las que se engloban las interacciones de van der Waals.

La contribución coulombiana o eléctrica de la energía se describe en la ecuación 3.1

donde los subíndices i y j hacen referencia a los iones dentro del cristal. De tal modo que el i -ésimo y j -ésimo iones son considerados como cargas puntuales separadas por una distancia r_{ij} y cuya suma contempla tantos términos como computacionalmente sea posible.

$$E_{ij}^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.1)$$

Esta descripción energética es la primera aproximación para determinar la energía de un cristal y se conoce como potencial de Madelung [4]; cabe mencionar que la contribución coulombiana es cerca del 90 % de la energía de un cristal.

Para acelerar la evaluación del término coulombiano se somete a una transformación de Laplace y entonces se separa en dos componentes, una que converge rápidamente en el espacio real y otra que lo hace en el espacio recíproco, esta última es una suma análoga a la suma de Ewald para sistemas periódicos. Esta metodología puede ser vista como el equivalente de sumar y restar carga, con una distribución Gaussiana, al rededor de los iones [5].

Por otra parte, la contribución de corto alcance puede ser descrita con potenciales de dos cuerpos tales como el potencial de Morse, de Lennard-Jones o el de Buckingham [6], éste último usado en el presente trabajo y que se describe en la ecuación 3.2. Estos potenciales modelan la repulsión entre nubes electrónicas por el traslape de iones vecinos y las interacciones atractivas de tipo covalente que pudiesen darse entre cationes y aniones.

$$E_{ij}^{Buck} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3.2)$$

Dentro del potencial de Buckingham, los parámetros A , ρ y C son determinados a partir de datos experimentales, y por medio de un ajuste de mínimos cuadrados es posible determinar los valores de los parámetros de la ecuación 3.2 tales que, reproduzcan de manera más cercana las propiedades macroscópicas de un cristal. Por esta razón se considera que el potencial es de carácter semi-empírico. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros usados en el desarrollo de este trabajo; tomados de las investigaciones de Gabriele Balducci, et. al. y Gerdjan Busker, et. al. [7, 8] y sus unidades correspondientes. Cabe destacar que una característica fundamental de este modelo es que considera despreciable la interacción covalente entre catión-catión frente a la interacción covalente catión-anión o anión-anión [9].

Además de provenir de resultados experimentales, los potenciales de Buckingham

Interacción	$A(\text{eV})$	$\rho(\text{\AA})$	$C(\text{eV}\text{\AA}^6)$
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.3	0.149	27.89
$\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1731.62	0.3637	14.43
$\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$	1796.3	0.346	0

Cuadro 3.1: Potenciales de Buckingham usados en el presente trabajo.

poseen la característica de que no son exclusivos para una red cristalina o compuesto en particular, sino que, una vez obtenidos pueden ser usados en diferentes compuestos con resultados satisfactorios [10].

De manera concreta la energía del cristal (E_{ij}) puede ser calculada a partir de la suma de las ecuaciones 3.1 y 3.2 obteniendo una expresión similar a 3.3:

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3.3)$$

Esta expresión supone que los iones i y j son esferas rígidas y cargadas separadas entre sí por una distancia r_{ij} . La realidad dista mucho de este modelo pues los iones pueden no comportarse bajo las aproximaciones de éste. Para una mejor aproximación, y para los fines prácticos de este trabajo, el modelo debe considerar también la respuesta dieléctrica de un cristal y sus efectos de polarización, a fin de determinar la energía óptima para algún defecto en la red cristalina o el buen cálculo de sus propiedades dieléctricas.

Los efectos del campo eléctrico en un cristal dependen por una parte de la frecuencia del campo eléctrico a la que se somete el compuesto: a bajas frecuencias los iones se desplazan de sus posiciones de equilibrio para producir el efecto de polarización; cuando las frecuencias son muy grandes los iones pueden ser demasiado masivos para moverse, por lo que la deformación de las nubes electrónicas vendría a ser la responsable de la polarización del cristal [11]. Por otro lado, la polarización de un sistema dependerá, también, de la polarizabilidad de los iones, esto es la disposición a la deformación que presenta la nube electrónica de cada ión.

El modelo más empleado para ajustar la deformación de la nube electrónica (y por el cual se determinan los efectos de polarización dentro de un cristal) es el modelo de capas (“Shell model” en inglés) propuesto por Dick y Overhauser en 1958 [12]. Este modelo concibe a la nube electrónica de los iones como un par de esferas cargadas concéntricas, la interna llamada “core” con carga X y la externa denominada “Shell” cuya carga se representa con la letra Y . La suma de X con Y es la carga de ión. Las esferas están unidas por un resorte (“spring”) de constante k que representa la facilidad con la que la

esfera externa puede ser desplazada del centro del ión, en otras palabras, para deformar la nube electrónica de la especie cargada. La figura 3.1 muestra esquemáticamente la concepción de los iones bajo este modelo.

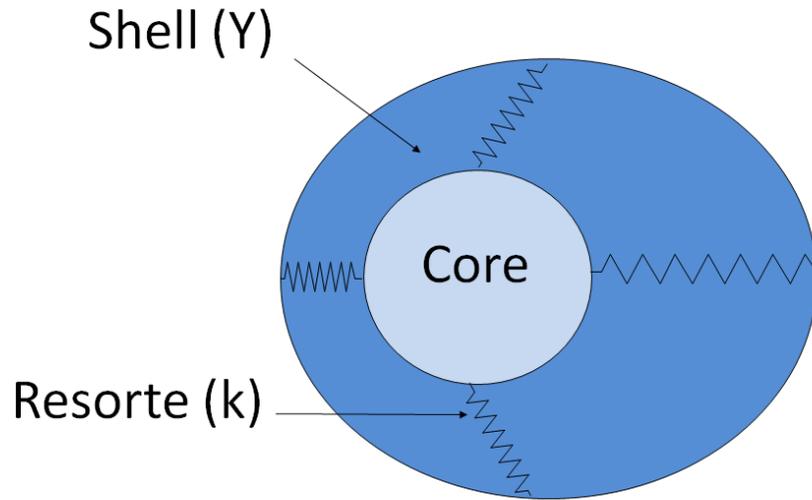


Figura 3.1: Representación de la polarización de un ión mediante el modelo de capas.

De acuerdo con el modelo de capas, la polarización del ión es proporcional a la carga de la capa externa (Shell) e inversamente proporcional a la constante del resorte k . La ecuación 3.4 muestra la polarizabilidad de la nube electrónica para un ion libre bajo las consideraciones de este modelo.

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (3.4)$$

Donde α es la polarizabilidad del ión, Y es la carga de la capa externa del ión y k es la constante de resorte que simula la disposición de deformar su nube electrónica [9] las unidades convencionales para el parámetro k son $\text{eV}/\text{\AA}^2$.

En el programa GULP se modela el potencial ocasionado por la polarización del cristal, considerando las aproximaciones propuestas por el modelo de capas y lo expresa de acuerdo con la ecuación 3.5 [13].

$$E^{pol} = -\frac{1}{2}\alpha V_f^2 \quad (3.5)$$

En esta ecuación α es el factor de polarización con unidades de $\text{\AA}^2/\text{eV}$ y V_f es el campo eléctrico presente con unidades de $\text{eV}/\text{\AA}$. La descripción energética del cristal (ecuación 3.3) debe incluir la energía debida a la polarización (ecuación 3.5) cuando se desee hacer el cálculo de algún defecto puntual en la red cristalina del compuesto. La tabla 3.2 muestra una lista de los parámetros usados para el modelo de capas en el presente estudio. Todos fueron tomados de trabajos previos con resultados satisfactorios en migración de vacancias de oxígeno [14] o incluso en estudios de reducción de CeO_2 [7] por mencionar algunos de ellos.

Ión	Core	Shell	Spring ($\text{eV}/\text{\AA}^2$)
Ce^{3+}	-4.7	7.7	103.079
O^{2-}	0.811	-2.811	291.75
Nb^{5+}	9.496	-4.496	1358.58

Cuadro 3.2: Parámetros del modelo de capas usados; tomados de los trabajos de Gabriele Balducci, et. al. y Gerdjan Busker, et. al.

3.5.2. Optimización de la celda

Una vez definida la energía de red del compuesto se debe encontrar la configuración espacial de los iones que proporcione la mínima energía para el sistema; para esto, la energía de una configuración dada se expande como una serie de Taylor como en la ecuación 3.6, donde la primera derivada se denomina vector gradiente (g) y a la segunda derivada se le llama matriz Hessiana (H).

$$E_{ij}(x + \delta x) = E_{ij}(x) + \frac{\partial E_{ij}}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (3.6)$$

Esta expansión es truncada generalmente en el primer o segundo término pues, cerca de la configuración de mínima energía, el sistema se comporta de manera armónica [5]. Cuando la ecuación 3.6 se trunca en el término de primer orden, la minimización de energía involucra el cálculo de la energía y su primera derivada (a través del método de Newton-Raphson) donde la última es usada para determinar la dirección del movimiento; esté proceso se repite iterativamente hasta la convergencia; a ésto se le conoce como relajamiento de la celda. 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 (Δx) dado por la expresión 3.7.

$$\Delta x = -H^{-1}g \quad (3.7)$$

La inversión de la matriz H es el paso más costoso en tiempo de cálculo durante el proceso de minimización de energía; por tal motivo se considera que es constante durante un número limitado de iteraciones de la energía y su primera derivada. Si durante este intervalo no se ha encontrado el mínimo de energía se vuelve a calcular el inverso de la matriz y comienza de nuevo el proceso de minimización por Newton-Raphson.

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

3.6. Análisis Térmico

El análisis térmico del compuesto se llevó a cabo en las instalaciones de la USAI ubicadas en la Facultad de Química en la UNAM.

La masa de la muestra estudiada fue de 19.0870 mg en el intervalo de 100 °C a 400 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire y con un portamuestra de alumina con capacidad de 70 μL .

Capítulo 4

Análisis estructural de CeNb_3O_9

En este capítulo se exponen los elementos correspondientes a la caracterización estructural del compuesto de estudio. Se hace también, un breve análisis de los primeros trabajos publicados, incluidos algunos sobre la familia de compuestos $Ln\text{Nb}_3\text{O}_9$, y una comparación con los resultados de difracción de rayos X y refinamiento de éstos por el método de Rietveld obtenidos durante este proyecto. También se incluye una apología en torno a la denominación “bronce de niobio” y “perovskita deficiente de cationes”, pues, en las referencias revisadas, el término parece aplicarse indistintamente al sistema estudiado. Con base en la discusión que aquí se presenta, se muestra que las estructuras tipo *bronce de niobio* y tipo *perovskita* no describen en su totalidad al compuesto de estudio, pero éste posee características estructurales de ambas. Hacia el final del presente capítulo se muestran resultados de difracción de rayos X en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 600 °C, mismos que permiten sustentar la existencia de un cambio de fase cristalina del compuesto en la vecindad de 470 °C. Finalmente, se muestra el uso del parámetro de deformación ortorrómbica como una variable útil en la determinación de temperatura de transición de la fase cristalina y una discusión sobre el orden de los cationes cerio y su consecuencia en la morfología de la celda.

4.1. Los primeros reportes

A mediados de la década de los 60's se reportó la síntesis y estructura de una nueva familia de óxidos ternarios de niobio o tántalo y tierras raras. Los autores de este trabajo [15], publicaron los parámetros de red y posiciones atómicas de una celda tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$ (G. E. 123) para la perovskita de LaNb_3O_9 . Para las perovskitas de cerio, praseodimio y neodimio, también sintetizadas en este trabajo, no

existían diferencias significativas en sus parámetros estructurales.

En general se determinó que los compuestos con estequiometría LnM_3O_9 (con $Ln = La, Ce, Pr$ ó Nd y $M = Nb$ ó Ta) poseen estructuras de perovskita con octaedros de MO_6 y que en uno de los sitios A existe una ocupación de $2/3$ del átomo Ln , mientras que el otro se mantiene vacante; Se sugirió que el plano (002) era el que permanecía desocupado por cationes Ln en la estructura, debido a la ausencia de sus reflexiones características.

Una representación de la estructura cristalina determinada por Iyer y Smith se muestra en la figura 4.1, donde se considera que el plano (002) posee una ausencia total de cationes A y el plano (001) posee una ocupación parcial de $2/3$. En la figura se aprecia la existencia de un átomo de lantano en cada vértice de la celda, sin embargo, la representación real involucraría la existencia de dos átomos de lantano por cada tres vértices, dado que la distribución de vacancias de lantano es aleatoria no es posible representar a una estructura con vacancias en el plano (001) que cumpla con las operaciones de simetría del grupo espacial asignado, por tal motivo se considera que cada vértice está ocupado por $2/3$ del átomo de La. Los parámetros de red así como las posiciones atómicas determinadas en el trabajo de Iyer y Smith son presentadas en las tablas 4.1 y 4.2 respectivamente.

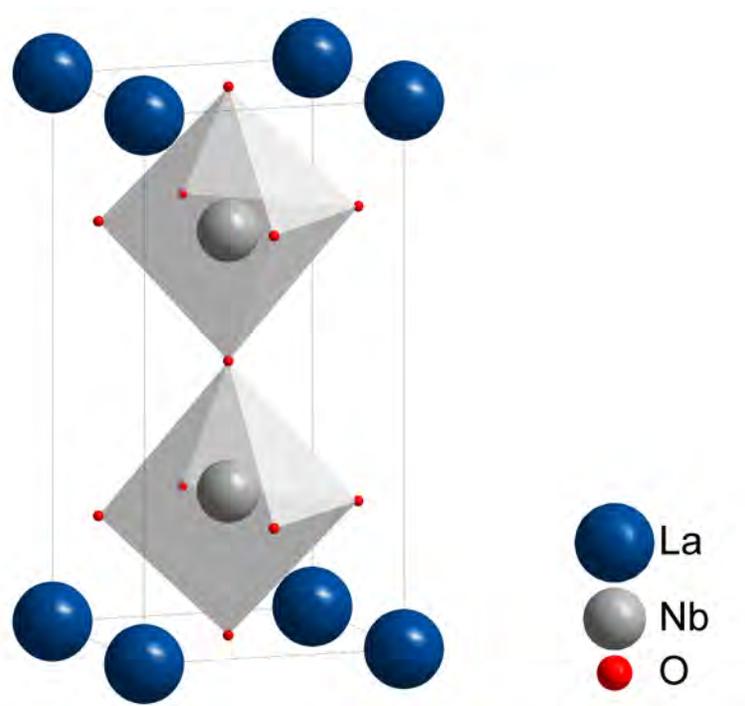


Figura 4.1: Celda unitaria para la perovskita de $LaNb_3O_9$ reportada por Iyer y Smith.

Sistema Cristalino	$P4/mmm$ (123)
a (Å)	3.911(5)
b (Å)	3.917(5)
c (Å)	7.908(2)

Cuadro 4.1: Parámetros de red reportados para LaNb_3O_9 en el trabajo de Iyer y Smith [15].

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/c	S. O. F.
La	$1a$	0	0	0	$\frac{2}{3}$
Nb	$2h$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.261(3)	1
O(1)	$4i$	0	$\frac{1}{2}$	0.22(2)	1
O(2)	$1c$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1
O(3)	$1d$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1

Cuadro 4.2: Posiciones atómicas determinadas para LaNb_3O_9 en el trabajo de Iyer y Smith [15].

A mediados de la década de los 90's el análisis estructural de estos sistemas deficientes de cationes fue retomado. Fue entonces cuando Abakumov y colaboradores presentaron un estudio detallado de la estructura cristalina de estos compuestos; en su trabajo proporcionaron el refinamiento estructural del factor de ocupación de los cationes A en los planos (001) y (002), el resultado fue que éste último no posee cationes La^{3+} en él. Por otro lado, los resultados experimentales fueron explicados a partir de la evaluación de la constante de Madelung de la celda con cationes A en ambos planos y con cationes A sólo en el plano (001); los cálculos indicaron que la ocupación de cationes A en el plano (002) no es favorecida energéticamente [16].

Estudios posteriores de difracción de rayos X [17], microscopía electrónica de transmisión [18] y difracción de neutrones [19] aportaron que dicha familia de compuestos puede adquirir diferentes sistemas cristalinos: tales como monoclinico (con G.E. $P12/m1$), ortorrómbico (con G.E. $Cmmm$) y tetragonal (con G.E. $P4/mmm$). En estos trabajos también se hace énfasis en que las estructuras de mayor simetría son más estables a altas temperaturas, de ahí que se hayan reportado cambios de fase para dos de los cuatro miembros de familia, sólo a las perovskitas de CeNb_3O_9 y PrNb_3O_9 no se les ha reportado cambio de fase alguno.

Analizando el conjunto de operaciones de simetría de los tres grupos espaciales que pueden adoptar estas perovskitas se encuentra que cada uno es subgrupo de aquel con mayor simetría; esto es: las operaciones de simetría del grupo espacial $P12/m1$ están contenidas en su totalidad en el grupo espacial $Cmmm$ y todas las operaciones de éste están en el conjunto de operaciones propias del grupo espacial $P4/mmm$. A este último se le denomina estructura padre, pues no existe alguno de mayor simetría que puedan adoptar este tipo de compuestos. Estas relaciones de grupo fueron descritas en los

trabajos sobre perovskitas con ordenamiento de cationes A de Howard, Stokes y Zhang [20, 21].

En la figura 4.2 se muestran las relaciones de grupo mencionadas, los números debajo de los símbolos del grupo espacial indican la equivalencia de los parámetros de red de una celda de dicho grupo con los correspondientes a la celda de la perovskita ideal (cúbica); los símbolos en la parte superior hacen referencia a la notación de Glazer sobre la morfología de los octaedros en la red de las perovskitas, el signo “+” (más) indica la inclinación de éstos en la dirección del eje señalado, mientras que el signo “-“ (menos) indica que la inclinación es alternada; el superíndice “0” (cero) indica que no existe inclinación alguna [22, 23].

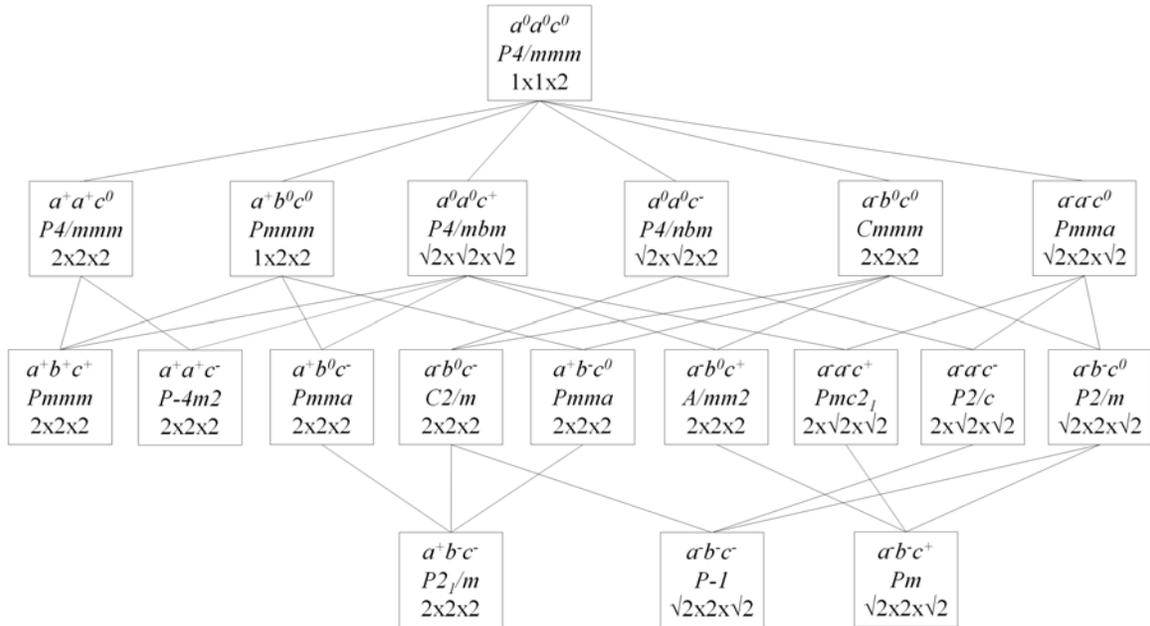


Figura 4.2: Diagrama de los posibles grupos espaciales que puede adoptar la estructura cristalina de las perovskitas pertenecientes a la familia $LnNb_3O_9$. Tomada del trabajo de Howard y Stokes [20].

4.2. ¿Bronce o perovskita?

La revisión bibliográfica sobre el compuesto $CeNb_3O_9$ expuso que algunas veces es llamado como *bronce de niobio* [15, 16] o como *perovskita deficiente de cationes* [18, 19, 20] de manera indistinta; por tal motivo en este apartado se describen las características de ambas estructuras que permiten nombrar al compuesto de estudio de

sendas maneras.

4.2.1. Estructura de bronce de tungsteno

El nombre de *bronce de niobio* proviene de la comparación directa con los compuestos con estructura tipo bronce de tungsteno que poseen como fórmula general $A_x\text{WO}_3$, donde A puede ser algún metal alcalino, alcalino-térreo o hidrógeno. La estructura de estos bronce es similar a la del óxido de tungsteno (WO_3) [24] que se aprecia en la figura 4.3, y se trata de una red de octaedros unidos por los vértices. En el interior de los octaedros, formados por átomos de oxígeno, se encuentra el átomo de tungsteno.

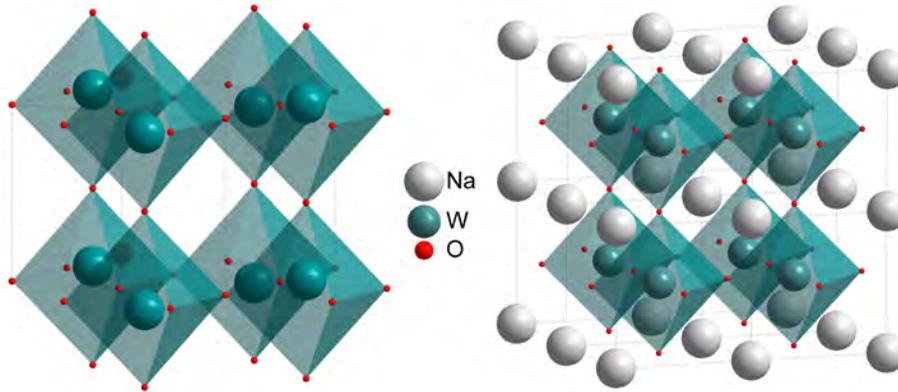


Figura 4.3: Izquierda: estructura de WO_3 [24]. Derecha: estructura de NaWO_3 [25].

Los bronce de tungsteno [25] se diferencian del óxido de tungsteno por el sitio del catión A en la red cristalina, éste se aloja en los huecos que existen entre 8 octaedros vecinos, dicho sitio en particular posee un número de coordinación de 12, por lo que se le suele llamar sitio de cubo-octaedro. La inserción de un catión en la red cristalina provoca que el estado de oxidación de W disminuya, sin embargo la ocupación de los cationes A en la red sólo es parcial [26], por tanto, el estado de oxidación de tungsteno varía entre (VI) y (V), si el catión A es monovalente. De acuerdo con esto los bronce de tungsteno son compuestos reducidos, no estequiométricos, donde el ión A es un elemento electropositivo y cuyo factor de ocupación en la red cristalina varía entre 0 y 1 [27]. Esta característica provoca una atención en sus propiedades optoelectrónicas, pues estos compuestos son una familia muy importante dentro de este campo. La ocupación de todos los sitios de cubo-octaedro por cationes A permite representar la estructura como un arreglo compacto ABC de aniones y cationes A , análogo al que se encuentra en la estructura de las aleaciones de Cu-Sn llamadas bronce.

4.2.2. Estructura perovskita

Si consideramos el caso límite donde todos los huecos cubo-octaedro disponibles son ocupados por cationes A , entonces se obtiene una estructura tipo *perovskita*. De hecho, muchos compuestos de bronce de tungsteno adquieren esta estructura cuando la composición es rica en cationes A [28]. La estructura perovskita (que proviene del mineral homónimo CaTiO_3 [29]) suele ser adoptada por compuestos que poseen una estequiometría ABX_3 donde A y B son cationes y X un anión y cuando la longitud de los enlaces $B-X$ y $A-X$ cumplen con la relación de $\sqrt{2}:1$ [30]. Para el diseño de materiales con esta estructura se usa con frecuencia el factor de tolerancia de Goldschmidt (t , en la ecuación 4.1), el cual toma en consideración el radio de los iones y se adopta como un criterio para predecir la estabilidad de la estructura perovskita. En términos de este factor de tolerancia, la estructura de perovskita se favorece cuando $1.05 > t > 0.78$ [31], fuera de este intervalo aparecen distorsiones importantes en dicha estructura.

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (4.1)$$

En la figura 4.3 derecha, se muestra la estructura perovskita del compuesto NaWO_3 . En general resulta difícil discernir el tipo de estructura que representa al compuesto de estudio, pues considerando la fórmula mínima $\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_3$ coincide con la composición de un bronce de niobio, pero la composición de cationes no provoca un estado de oxidación mixto en Nb (que sería análogo al estado de oxidación de W en los bronces de tungsteno); nominalmente éste se mantiene en (V), de acuerdo con la estequiometría del compuesto. Por otra parte, se puede considerar a la estructura como una perovskita deficiente de cationes A , puesto que existe una ausencia total en el plano (002), sin embargo, la ocupación parcial de cationes en el plano (001) no concuerda con las estructuras tipo perovskita que en su mayoría poseen ocupaciones muy cercanas a 1.

Por tener características de ambas estructuras pero siendo representado por ninguna en su totalidad, se puede llamar al compuesto CeNb_3O_9 como un *bronce de niobio* o como una *perovskita deficiente de cationes*. La preferencia de uno u otro nombre radica en la facilidad con la cual pueda representarse la estructura cristalina del compuesto.

4.3. La estructura de CeNb_3O_9

Si bien el bronce de niobio no ha sido estudiado tan ampliamente como su similar de lantano, existen algunos reportes sobre su estructura cristalina.

Bridges y colaboradores realizaron estudios de difracción de neutrones y microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y determinaron una celda monoclinica para la perovskita de cerio y niobio. La principal razón que justificó la elección de este sistema cristalino radicó en una desviación en el ángulo β esperado de 90° en la celda tetragonal; los estudios realizados mostraron que el valor de este parámetro fue de 89.706° [18].

Por otra parte, estudios recientes mostraron que los patrones de difracción de rayos X del sistema de estudio se ajustan mejor bajo las condiciones geométricas del grupo espacial $Cmmm$ (no. 65) [1, 2] el cual adopta su similar de lantano [17]; este grupo espacial consiste en un sistema ortorrómbico de mayor simetría e “isomorfo” con el grupo espacial $P12/m1$ asignado al compuesto en el trabajo de Bridges y colaboradores.

No existe una gran diferencia en la morfología de la celda unitaria refinada bajo las condiciones del grupo espacial $P12/m1$ comparada con aquella obtenida con el grupo espacial $Cmmm$, de hecho la estructura de este compuesto es un caso límite, donde las reflexiones de los rayos X en ambos casos son muy similares y por consiguiente es muy difícil determinar la estructura más apropiada; sin embargo, el grupo espacial $Cmmm$ es mucho más simétrico que el monoclinico $P12/m1$, esta característica fue la principal razón por la cual se usó el grupo espacial número 65 ($Cmmm$) durante el ajuste por método de Rietveld para el patrón de difracción del compuesto de $CeNb_3O_9$.

La figura 4.4 muestra un ajuste realizado por el método de Rietveld a los datos obtenidos de difracción de rayos X realizado con el programa Fullprof de Rodríguez Carvajal [3]. Los parámetros refinados se describen en la sección de procedimiento experimental (3.2).

En la tabla 4.3 se presentan los parámetros obtenidos a partir del refinamiento del patrón de difracción de rayos X y los parámetros reportados por Bridges y colaboradores [18]. En una inspección directa se percibe una escasa relación entre la celda determinada por Bridges y la celda determinada en el presente trabajo, pero puede detectarse que la celda monoclinica es la mitad del volumen de la celda ortorrómbica. El valor obtenido de R_{wp} en el presente trabajo es considerablemente alto, sin embargo este es el mejor resultado obtenido para el refinamiento de la estructura, quizás la existencia de vacancias de oxígeno distribuidas en la red cristalina provocan el elevado valor en este parámetro

Una revisión en las tablas internacionales de cristalografía reveló que el grupo $Cmmm$ es un supergrupo isotranslacional (translationengleiche) del $P12/m1$ entre los cuales existe una diferencia de dos operaciones de simetría [32, 33]. También, a partir de la celda ortorrómbica (que es la celda mínima convencional) puede construirse una celda

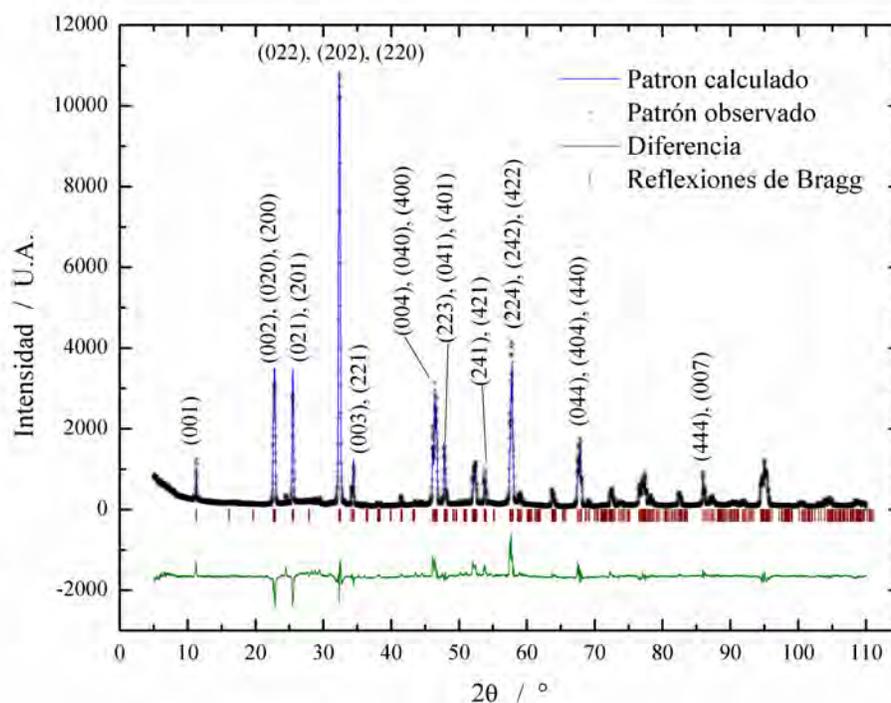


Figura 4.4: Gráfico de un ajuste por el método de Rietveld para CeNb_3O_9 .

Parámetro	Ortorrómbico	Monoclínico (Bridges [18])
a (Å)	7.7882(1)	5.5267(3)
b (Å)	7.8277(1)	7.8824(2)
c (Å)	7.8741(2)	5.5245(3)
β	90°	$90.294(1)^\circ$
V (Å ³)	480.03(2)	240.67(2)
R_{wp} (%)	21.7	5.7%
χ^2	8.2	—
Programa usado	FullProf 4.0	GSAS

Cuadro 4.3: Parámetros de la celda unitaria determinados para el bronce de niobio en este trabajo y en reportes anteriores.

primitiva (no convencional) que es muy similar (en cuanto a los parámetros de red y morfología) a la celda monoclínica de Bridges.

En la tabla 4.4 se listan las posiciones atómicas ajustadas por el método de Rietveld en el presente trabajo y en la figura 4.5 se muestra la celda unitaria vista en diferentes direcciones. Esta celda posee su origen en el átomo de Ce y tiene una $Z = 8/3$ respecto a la fórmula CeNb_3O_9 .

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/c
Ce1	$2a$	0	0	0
Ce2	$2b$	0	$1/2$	0
Nb	$8m$	$1/4$	$1/4$	0.2625(3)
O1	$8n$	0	0.235(6)	0.245(5)
O2	$8o$	0.204(6)	0	0.280(8)
O3	$4e$	$1/4$	$1/4$	0
O4	$4f$	$1/4$	$1/4$	$1/2$

Cuadro 4.4: Posiciones atómicas dentro de la celda cristalina de CeNb_3O_9 .

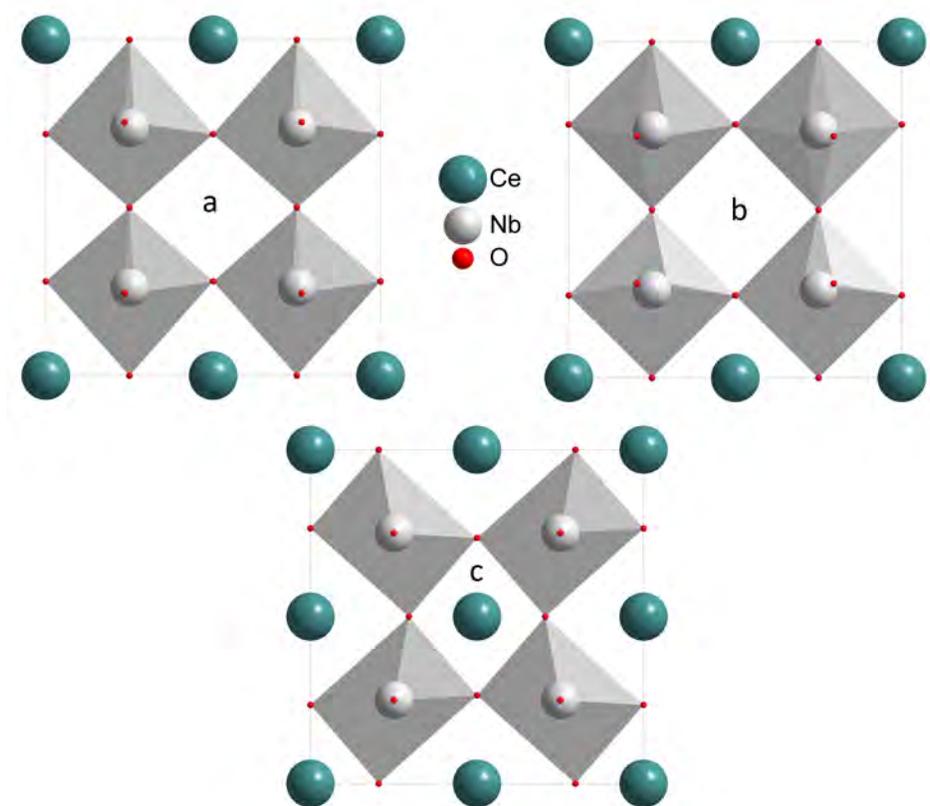


Figura 4.5: Celda unitaria de CeNb_3O_9 , se presentan tres direcciones cristalográficas: a , b y c .

4.4. Estructura a altas temperaturas

Como parte del análisis estructural fueron realizados estudios de difracción de rayos X en el intervalo de temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Algunos patrones de difracción son presentados en la figura 4.6; no es posible apreciar un cambio sustancial en el perfil de los picos o en las reflexiones de los patrones; sin embargo, al realizar un refinamiento de éstos con el método de Rietveld se encuentra una convergencia en la magnitud de los parámetros de red a y b del compuesto después los $500\text{ }^\circ\text{C}$, este fenómeno es

característico de un cambio de simetría en la red cristalina, la cual se transforma de un sistema ortorrómbico ($a \neq b \neq c$) a uno tetragonal ($a = b \neq c$).

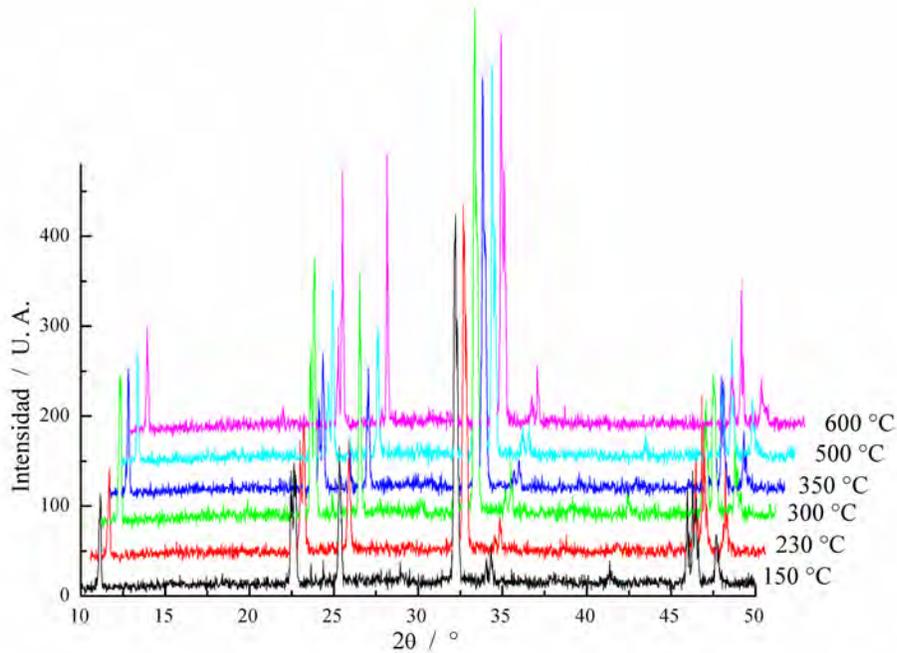


Figura 4.6: Patrones de difracción para CeNb_3O_9 en el intervalo de 150 °C a 600 °C.

En la figura 4.7 se muestra un gráfico de los parámetros de red de la estructura cristalina como función de la temperatura y de igual forma el cambio en el volumen de la celda. Se incluyen también los errores estadísticos en la determinación de los parámetros. El criterio usado para discernir entre refinar a través de una celda ortorrómbica o tetragonal a temperaturas superiores de 500 °C fue evaluar el parámetro R_f el cual sólo evalúa la relación entre las reflexiones debidas a la celda propuesta y las reflexiones observadas [34]; en la tabla 4.5 se listan los valores de este parámetro, R_{wp} y χ^2 obtenidos en los diferentes refinamientos en el intervalo de temperatura estudiado; nótese que los valores de R_f son menores para el sistema tetragonal a partir de los 500 °C, por este motivo se refinó la estructura con las consideraciones geométricas del grupo espacial $P4/mmm$ a partir de dicha temperatura.

Similares transiciones han sido reportadas para los sistemas LaNb_3O_9 alrededor de 200 °C [35] y NdNb_3O_9 alrededor de 660 °C [19]. Es posible relacionar la temperatura de transición de los tres compuestos con la electronegatividad y la masa atómica de los cationes A que los conforman. En la tabla 4.6 se muestran estos valores y se observa que conforme se incrementa la electronegatividad y la masa atómica, la temperatura

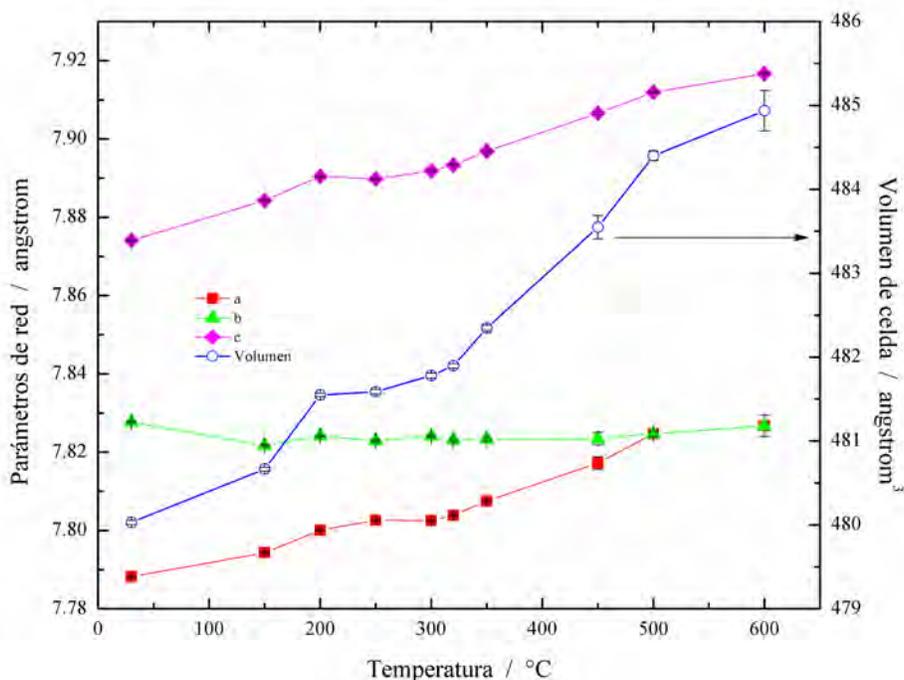


Figura 4.7: Parámetros de red y volumen de la celda de CeNb_3O_9 como función de la temperatura. Un cambio de sistema cristalino se aprecia entre 450°C y 500°C .

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	R_{wp} (%)	χ^2	R_f (%)	Sistema cristalino
150	32.1	2.31	10.4	Ortorrómico
200	32.6	2.32	9.97	
250	36.2	2.83	9.65	
300	35.9	2.43	11.1	
320	35.9	2.4	10.8	
350	36.6	2.55	12.7	
450	41.6	2.98	15.8	
500	39.2	2.60	19.7	
	44.0	5.17	13.21	Tetragonal
600	41.6	2.86	17.1	Ortorrómico
	29.5	4.22	14.7	Tetragonal

Cuadro 4.5: Valores de R_f para los refinamientos de los patrones de difracción de rayos X en altas temperaturas

de transición también aumenta; este comportamiento sugiere que la transición puede estar relacionada con interacciones de tipo covalentes de los cationes A con los átomos de oxígeno vecinos pues a mayor carácter covalente en el enlace la transición se lleva a cabo a mayor temperatura; pero también la masa de los metales de transición interna pueda ser la característica directriz en la transición siendo los compuestos con cationes A más pesados aquellos que cambian de sistema cristalino a mayores temperaturas.

Átomo	Temperatura de transición (°C)	χ (Pauli)	Masa atómica (U. M. A.)
La	200	1.1	57
Ce	470	1.12	58
Nd	660	1.14	60

Cuadro 4.6: Algunas propiedades de cationes A que componen a la familia de bronce de niobio.

En la figura 4.8 se muestra la estructura cristalina refinada bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial $P4/mmm$ (tetragonal) que, como se ve en la figura 4.2, es el grupo espacial inmediato superior (simétricamente) al $Cmmm$. El cambio a mayor simetría se refleja en la imperceptible distorsión de los octaedros de la celda tetragonal. Los parámetros de red así como las posiciones atómicas se muestran en las tablas 4.7 y 4.8 respectivamente.

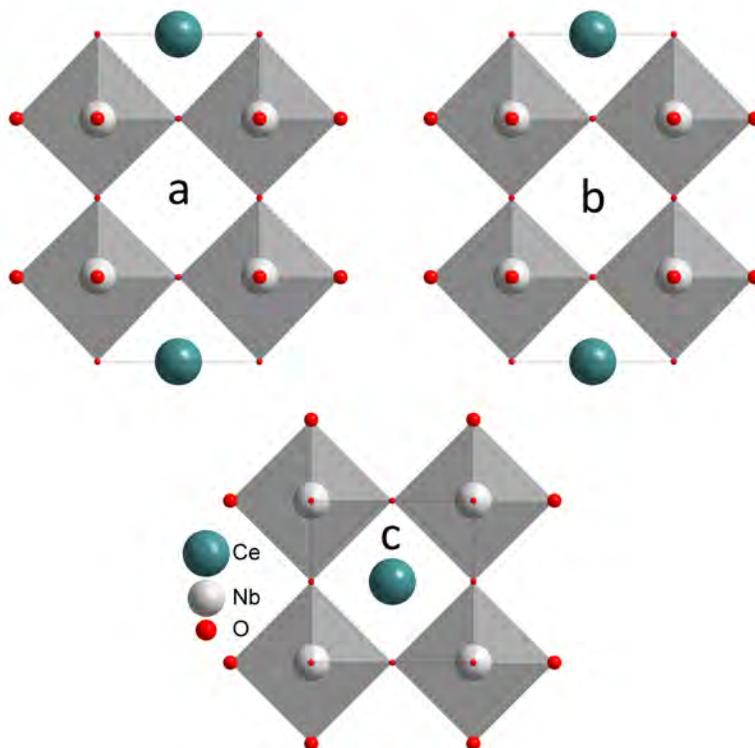


Figura 4.8: Celda unitaria para $CeNb_3O_9$ con grupo espacial $P4/mmm$ (No. 123) a 500 °C.

Las transiciones de fase en cristales y minerales pueden clasificarse de diversas maneras pero son dos las más usadas para distinguirlas: reconstructivas o no reconstructivas y ferróicas o no ferróicas, siendo ésta última la usada de manera convencional [37].

Las transiciones de fase reconstructivas implican que las posiciones de los átomos

Sistema cristalino	Tetragonal ($P4/mmm$)
a (Å)	3.9123(5)
c (Å)	7.9119(1)
V (Å ³)	484.40(5)
R_{wp} (%)	44.0
χ^2	5.17
Programa usado	FullProf 4.0

Cuadro 4.7: Parámetros de la celda unitaria para CeNb₃O₉ a 500°C

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/c
Ce1	$1c$	1/2	1/2	0
Nb	$2g$	0	0	0.2602(12)
O1	$1a$	0	0	0
O2	$1b$	0	0	1/2
O3	$4i$	0	1/2	0.258(5)

Cuadro 4.8: Posiciones atómicas dentro de la celda tetragonal para CeNb₃O₉ a 500°C

se ven fuertemente afectadas por los parámetros de red a tal grado que, durante la transición, se rompen y forman nuevos enlaces, como sucede en la transición de grafito a diamante. Por otra parte, las transiciones no reconstructivas, además de no romper y formar enlaces, involucran pequeños valores en el calor de transformación (algunas calorías por gramo), débiles discontinuidades en cantidades físicas (*v. gr.* parámetros de red) y la existencia de una relación simétrica entre ambas fases. Por las características mencionadas se considera a la transición $Cmmm \rightarrow P4/mmm$ como del tipo no reconstructiva.

Considerando la clasificación que ha resultado útil para el entendimiento de los materiales ferróicos es posible establecer relaciones de simetría puntual entre las dos fases, maclas observadas y propiedades físicas afectadas por la transición. Para discernir entre sus dos tipos sólo se usa un par de criterios: relación grupo subgrupo y simetría puntual. Si el grupo espacial de una fase es un subgrupo de la otra y no se conserva el grupo puntual entonces la transición es ferróica; si el grupo espacial de una fase es un subgrupo de la otra y se conserva el grupo puntual la transición es no ferróica [37].

Para el caso estudiado la transición entre ambas fases implica un cambio de grupo espacial $Cmmm$ con simetría puntual mmm (Hermann-Mauguin) o D_{2h} (Schönflies) [36] a un grupo espacial de mayor simetría: $P4/mmm$ con grupo puntual $4/mmm$ o D_{4h} [33], por tales aspectos la transición es ferróica.

Este tipo de transiciones ferróicas se caracterizan por algunas implicaciones como: una modificación en el orden de simetría del grupo puntual, algunos tensores permiten

distinguir macroscópicamente las diferentes orientaciones que pudiese adoptar la fase cristalina y la norma de tales tensores son diferentes de cero a temperaturas inferiores a la temperatura de transición (T_c) [37]. Esta última característica es considerada por algunos autores [19, 35] como una herramienta bastante útil para determinar la temperatura de transición. En sus trabajos se evalúa un parámetro termodinámico de orden (Q) en función de la temperatura y cuya tendencia puede ser ajustada de acuerdo a la ecuación 4.2. El parámetro de orden, derivado de la teoría de Landau [38], puede correlacionarse con las propiedades de simetría de la celda, ya sea con las coordenadas de los átomos o con los parámetros de red, siendo estos últimos los más usados, puesto que la difracción de rayos X permite establecer con mayor precisión los parámetros de red en comparación con las posiciones atómicas [35].

$$Q = A(T - T_C)^n \quad (4.2)$$

Donde el parámetro n puede adoptar los valores de $1/2$ y $1/4$ representando transiciones de fase de segundo orden y tricríticas respectivamente [35].

En general se usa el parámetro de deformación ortorrómbica (e_{orto} en la ecuación 4.3) por la rapidez con la que se determina y su relación cuadrática con Q ($e_{orto} = Q^2$) para elucidar la temperatura de transición en los cambios de fase.

$$e_{orto} = \frac{a - b}{a + b} \quad (4.3)$$

En la figura 4.9 se presenta la dependencia del cuadrado de la deformación ortorrómbica como función de la temperatura, este es el comportamiento más cercano a una línea recta que fue obtenido de evaluar e_{orto} y e_{orto}^2 ; por la dependencia de e_{orto} con Q es posible asumir que la transición de fase es de naturaleza tricrítica en concordancia con el trabajo expuesto por B. J. Kennedy y Z. Zhang. También se presenta el valor de T_c que es la temperatura límite de la deformación ortorrómbica, dicho valor se calcula en 471 °C que es coherente con los datos de la figura 4.6 donde se estima la transición entre 450 °C y 500 °C.

4.5. Cambio de sistema cristalino y orden de cationes cerio

Analizando con detalle la naturaleza del cambio de fase en el compuesto también es posible explicar el cambio de simetría ortorrómbica a tetragonal al considerar una transición de tipo orden-desorden; la diferencia entre ambos sistemas radicaría en la

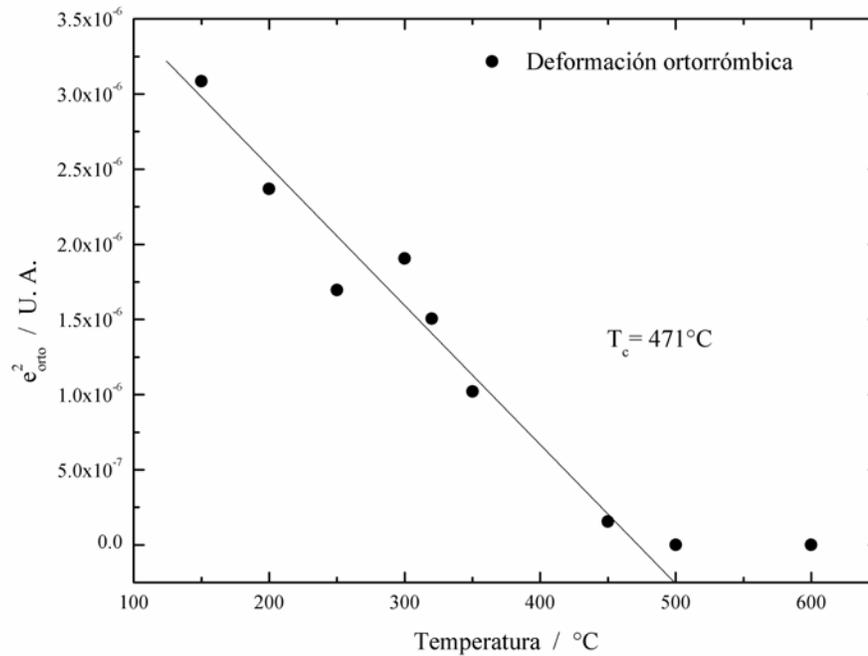


Figura 4.9: Dependencia del cuadrado de la deformación ortorrómbica con la temperatura, la línea indica un ajuste lineal para los datos antes de 471°C .

población promedio de vacancias de cerio que están presentes a lo largo de los ejes cristalográficos. Anteriormente se mencionó que el factor de ocupación de Ce en cada una de las posiciones cristalográficas de la celdas estudiadas fue de $2/3$; empero, el refinamiento de cada uno de los patrones de difracción de rayos X, medido por debajo de los 500°C , mostró una diferencia entre los parámetros de red a y b . Una razón que justifica este hecho resulta de considerar que uno de los ejes cristalográficos posee una mayor población de vacancias de cerio con respecto al otro. La figura 4.10 muestra un rectángulo y un cuadrado cuya diagonal es la misma pero la magnitud de los catetos es diferente entre las figuras, esta característica es similar a la morfología de las celdas ortorrómbica y tetragonal vistas desde la cara c (figuras 4.5 y 4.8) donde la diagonal de la celda está constituida por átomos de cerio y oxígeno que, considerando el modelo de esferas rígidas, están en contacto.

De la figura 4.10 se infiere que a partir de la celda ortorrómbica se puede calcular la longitud de la diagonal de la celda, la ecuación 4.4 muestra la dependencia de la diagonal con los radios iónicos de las especies involucradas, donde n es una constante que puede adquirir el valor de 2 o 4 dependiendo si la celda es ortorrómbica o tetragonal respectivamente, y x es el factor de ocupación de cerio (S. O. F.), se considera que la

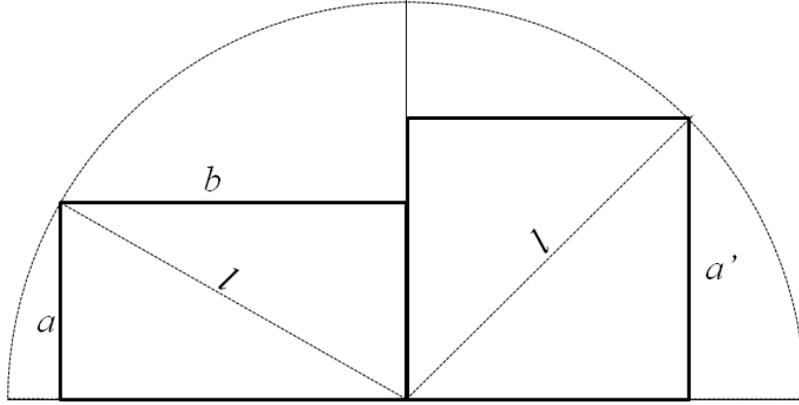


Figura 4.10: Representación de un rectángulo y un cuadrado con la misma diagonal y diferentes catetos características análogas a la cara c de las celdas ortorrómbica y tetragonal del compuesto CeNb_3O_9 , respectivamente. La diagonal estaría constituida por los radios de los átomos de cerio y oxígeno.

pérdida de oxígeno en el sitio que se encuentra rodeado de cerios es muy pequeña y el factor de ocupación es prácticamente 1.

$$l = n(xr_{\text{Ce}} + r_{\text{O}}) \quad (4.4)$$

En el caso ideal, donde la ocupación de cerio es igual en ambas direcciones cristalográficas (a y b), se cumple que $a = b$ y su dependencia con la diagonal de la celda se presenta en la ecuación 4.5.

$$a_{\text{teo}} = \frac{l}{\sqrt{2}} = \frac{n\left(\frac{2}{3}r_{\text{Ce}} + r_{\text{O}}\right)}{\sqrt{2}} \quad (4.5)$$

En el caso real la ocupación de cerio en los ejes es diferente de $2/3$ lo que resulta en un sistema ortorrómbico. Es posible plantearse una ecuación similar a 4.5 donde la incógnita es el valor nominal del factor de ocupación en esa dirección, como se muestra en la ecuación 4.6.

$$a_{\text{real}} = \frac{l}{\sqrt{2}} = \frac{n(xr_{\text{Ce}} + r_{\text{O}})}{\sqrt{2}} \quad (4.6)$$

Las ecuaciones 4.5 y 4.6 hacen referencia a la suma de radios iónicos dentro de la celda, en sentido estricto, debería considerarse a cada radio iónico como función de la temperatura, pero no se conocen datos sobre alguna ecuación para la expansión térmica de estos iones, entonces, la manera más sencilla de superar este aspecto es considerar que la expansión térmica de estos iones es tal que la relación de radios $r_{\text{O}}/r_{\text{Ce}}$ es un

número constante ante el cambio de temperatura.

Tomando en cuenta esta nueva premisa se calcula el valor de esta relación a partir de los datos de los radios de Shannon [39] obteniendo el resultado de 1.04478, la relación tan cercana a la unidad es un valor lógico si se considera que los iones de Ce^{3+} y O^{2-} están dispuestos en un arreglo compacto en la estructura del compuesto de estudio. Sustituyendo este valor en la ecuación 4.6 se obtiene una relación donde los radios iónicos ya no están presentes, ecuación 4.7.

$$a_{real} = \frac{n(x + 1.04478)}{\sqrt{2}} \quad (4.7)$$

Para conocer qué tanto se modifica el factor de ocupación real (x) en alguno de los ejes cristalográficos sólo basta con hacer una relación matemática (f) entre el parámetro teórico y el parámetro real de la celda como se muestra en la ecuación 4.8.

$$f = \frac{a_{real}}{a_{teo}} = \frac{x + 1.04478}{\frac{2}{3} + 1.04478} \quad (4.8)$$

Despejando el factor de ocupación de la ecuación 4.8 se obtiene una relación que permite determinar de manera sencilla la cantidad de vacancias a lo largo de un eje cristalográfico, como lo muestra la ecuación 4.9.

$$x = \frac{2}{3}f + 1.04478f - 1.04478 \quad (4.9)$$

A partir de la ecuación 4.9 se esperan tres posibles valores para f , mismos que se resumen en la tabla 4.9 con las consecuencias físicas en los parámetros.

f	S. O. F. de Ce en el eje estudiado	Magnitud del eje estudiado
< 1	$< \frac{2}{3}$	$< a_{teo}$
1	$\frac{2}{3}$	a_{teo}
> 1	$> \frac{2}{3}$	$> a_{teo}$

Cuadro 4.9: Posibles valores de f y su relación en los parámetros de red reales en el compuesto CeNb_3O_9 .

Evaluando la ecuación 4.8 con los valores determinados para los parámetros a y b es posible construir una gráfica de la evolución del factor de ocupación de cerio como función de la temperatura, misma que se ilustra en la figura 4.11. En esta figura se aprecia que a altas temperaturas el factor de ocupación en los ejes a y b son iguales y por consiguiente las vacancias de cerio se encuentran distribuidas aleatoriamente a lo largo de éstos; por debajo de 500 °C existe una despoblación de iones cerio en un eje

y una repoblación de igual magnitud en el otro eje lo que implica que átomos de cerio se ordenan preferentemente en una dirección; entonces, desde este criterio el cambio de simetría está directamente asociado al orden de vacancias de cerio (o de iones cerio) a bajas temperaturas y al desorden de vacancias a altas temperaturas. La temperatura de transición se sitúa al rededor de los 470 °C.

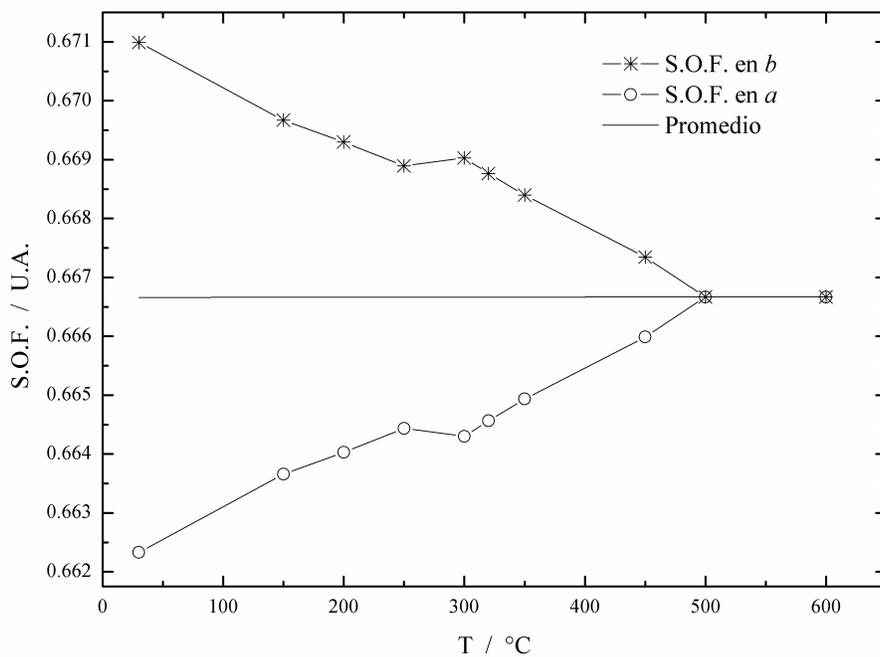


Figura 4.11: Factor de ocupación de cerio como función de la temperatura en los parámetros de red a y b .

Capítulo 5

Conductividad eléctrica en CeNb_3O_9

Las características estructurales del compuesto CeNb_3O_9 permiten anticipar un panorama probable de las propiedades de conducción eléctrica. Por una parte, la estructura cristalina, abundante en vacancias catiónicas, invita a considerar a la conductividad como consecuencia del movimiento de iones Ce^{3+} dentro de la red cristalina; sin embargo, dar entrada a un escenario de movimiento de iones también sugiere considerar la posibilidad de que sean otros de menor carga, los que actúen como portadores de carga, tal es el caso del ión oxígeno.

En este capítulo se hace una exposición sobre la forma que los investigadores han tratado de elucidar el tipo de conducción en esta familia de compuestos, desde la hipótesis de la conducción catiónica, hasta los postulados más recientes sobre la conducción de oxígeno. Se presentan, también, los experimentos que, desde la interpretación de los resultados de la presente tesis, apoyan una u otra hipótesis.

También se hace un análisis de conductividad en un intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C mismo que permitió encontrar una región con un mecanismo diferente a los propuestos anteriormente y se sugiere que es de naturaleza electrónica. Para concluir con este capítulo se analiza un gráfico de termogravimetría (TG) donde se expone un comportamiento singular en aquella región donde la conductividad se presume de naturaleza electrónica.

5.1. Las primeras hipótesis

De manera similar a los estudios estructurales, los datos reportados para CeNb_3O_9 son limitados en comparación con su similar de lantano. Los primeros estudios de que se tiene conocimiento fueron los reportados por George y Virkar en 1987, en éstos

se atribuye la conductividad eléctrica de LaNb_3O_9 al movimiento de iones La^{3+} por debajo de $850\text{ }^\circ\text{C}$ y por encima de esta temperatura, se atribuye la conductividad a los electrones que se liberan por procesos de ionización de vacancias de oxígeno [40].

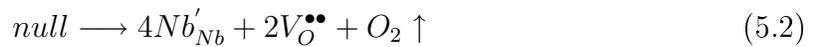
Años más tarde, en 1992, Orgaz y Huanosta [41, 42] reportaron estudios de las propiedades de transporte eléctrico en la familia de perovskitas LnNb_3O_9 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ y Pr). Todas presentaron una energía de activación para el transporte eléctrico muy cercana a los 0.4 eV (por debajo de los $700\text{ }^\circ\text{C}$). En la mayoría de las muestras el valor de conductividad fue muy semejante entre sí, excepto para la perovskita de cerio cuya conductividad era considerablemente mayor. Esta diferencia de conductividad se adjudicó a una importante contribución electrónica en el compuesto de CeNb_3O_9 , sin embargo, las propiedades de transporte eléctrico de la familia de perovskitas se consideran consecuencia del transporte de iones Ln^{3+} en las vacancias localizadas de manera aleatoria en el plano (001) o por saltos entre los planos (001) y (002), con ambas modalidades el sistema presentaría una conductividad en tres dimensiones.

5.2. Los últimos estudios

En 1999 Ebisu y colaboradores realizaron estudios midiendo la resistividad eléctrica de la familia de perovskitas, nuevamente se reportó que el compuesto con cerio presenta una mayor conductividad en comparación con sus similares; también se determinó que la conductividad de compuestos con fórmula $\text{La}_{1+x}\text{Nb}_3\text{O}_9$ aumentaba en función del incremento en la composición de lantano. En este trabajo se consideró que la conductividad era consecuencia de electrones localizados en átomos de niobio reducidos y que la inserción de La en la red producía más electrones, como se muestra en la ecuación 5.1 descrita con la notación de Kröger-Vink (para ver más detalles de ésta notación favor de revisar el apéndice A).



Nótese que la inserción de lantano en la red cristalina de la perovskita necesita, primero, vacancias de oxígeno, sugiriendo una reducción previa como se describe en la ecuación 5.2.



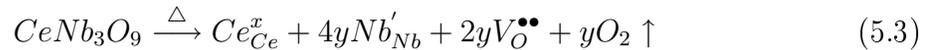
Dicha reacción puede suceder durante la síntesis dado que la pérdida de oxígeno se

ve favorecida en altas temperaturas [43, 2]. Entonces, el exceso de lantano que pudiese alojar la celda está controlado por la cantidad de niobio reducido dentro del compuesto y el número de vacancias de oxígeno disponibles en la celda.

En dicho reporte se concluyó que el transporte electrónico ajustaba con el mecanismo de salto de longitud variable (VRH por sus siglas en inglés) con una dimensionalidad de 3 [44].

En 2002 un grupo de estudio ruso encabezado por Pivovarova reportó diferencias de conductividad eléctrica en la perovskita de lantano, éstas tenían una relación directa con la cantidad de oxígeno presente en el compuesto. Este grupo de trabajo indicó la existencia de una fase reducida nombrada $\text{LaNb}_3\text{O}_{9-x}$. Las propiedades de transporte determinadas para estos compuestos ayudaron a concluir que se trataba de un electrolito de estado sólido de tipo aniónico por debajo de los 470 °C y electrónico por encima de esta temperatura. La fase reducida presenta una mayor conductividad [43]. De acuerdo con la ecuación 5.2 la reducción del compuesto aporta electrones a la celda que pueden ser atrapados por los átomos de Nb, pero también son formadas vacancias de oxígeno que dan lugar a la conductividad aniónica descrita en el trabajo ruso previamente citado.

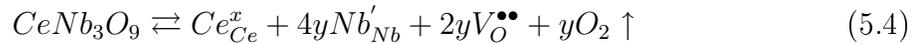
En 2008 se realizaron estudios sobre la conductividad eléctrica de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ y CeNb_3O_9 [1]. En este trabajo se determinó que la conductividad de la perovskita de cerio posee una dependencia con la presión parcial de oxígeno: mientras mayor sea el contenido de oxígeno en la atmósfera la conductividad disminuye por debajo de 800 °C, pero aumenta por encima de esta temperatura. La energía de activación determinada experimentalmente cambia de 1 eV en altas temperaturas a 0.4 eV en bajas temperaturas (siendo 800 °C la temperatura de separación para ambos comportamientos). Sostener la hipótesis de conductividad catiónica resultó imposible dados estos resultados pues no se conoce un modelo consistente que involucre un aumento de portadores de carga Ce^{3+} con la presión parcial de oxígeno en el sistema. El modelo más convincente para conciliar estos resultados resulta de asumir a la conductividad eléctrica como una consecuencia del movimiento de iones de oxígeno vía vacancias de oxígeno, previamente creadas durante el proceso de síntesis, como lo establece la ecuación 5.3.



Dado que el proceso de reducción no es controlado, sólo se indican las proporciones de defectos (y) como función de la cantidad de oxígeno liberado fuera de la estructura. Esta reacción muestra que los átomos de cerio no se ven afectados por los electrones creados

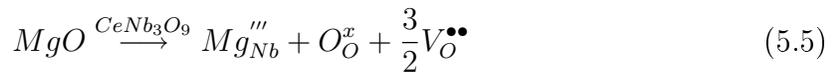
durante la reducción y mantienen su estado de oxidación (III), en cambio los átomos de niobio poseen estado de oxidación (V) y pueden ser reducidos a un estado de oxidación (IV) con dichos electrones. El resultado de este proceso son dos diferentes portadores de carga: iones oxígeno y electrones que probablemente se encuentren atrapados en la red cristalina vía especies reducidas Nb^{4+} .

La existencia de una fase reducida con un aumento en sus valores de conductividad eléctrica permite suponer que la reacción 5.3 es irreversible durante la síntesis superior a 1200°C; pero el comportamiento eléctrico observado a temperaturas inferiores invita a considerar a la reacción como un equilibrio químico de acuerdo con 5.4.



Con esta reacción es posible explicar porqué la inclusión de oxígeno en la red disminuye la cantidad de vacancias de oxígeno y electrones ambos portadores de carga en el sistema, y que, como una consecuencia directa, disminuya la conductividad eléctrica del compuesto [1].

Para determinar si el sistema posee conducción aniónica o electrónica en el intervalo citado, el compuesto de $CeNb_3O_9$ fue dopado con magnesio en el sitio de la red cristalina ocupado por niobio. De acuerdo con la ecuación 5.5 la inserción de magnesio en la red genera vacancias de oxígeno pero no produce electrones (como en la reacción de reducción).



De acuerdo con lo anteriormente expuesto, los cambios en la conductividad que se aprecian en la figura 5.1 deben ser asociados al aumento de la concentración de vacancias de oxígeno. Así se sugiere que por debajo de 800 °C la contribución a la conductividad tiene como principal componente a las vacancias de oxígeno, o bien, que se trata de una conductividad de oxígeno.

A temperaturas superiores a los 800 °C se aprecia, por el cambio de pendiente asociada a la energía de activación, otro mecanismo de conducción en el sistema, éste con E_a de 1 eV. Para este intervalo la conductividad del compuesto tiende a aumentar en atmósferas oxidantes y muy reductoras como se aprecia en la figura 5.2. En ésta se percibe que la conductividad eléctrica muestra un importante incremento en atmósferas con un considerable carácter reductor (una presión parcial de oxígeno menor a 10^{-15} atm, obtenida a través de la mezcla de gases H_2 y H_2O [1]).

El comportamiento observado en la gráfica 5.2 puede describirse satisfactoriamente

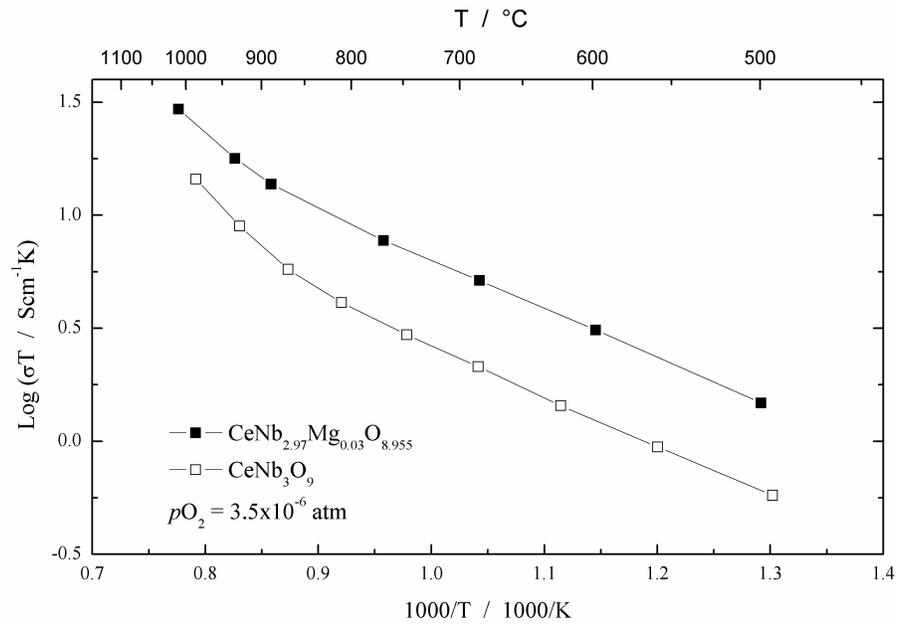


Figura 5.1: Conductividad de CeNb_3O_9 puro y dopado con Mg. Tomada de [1].

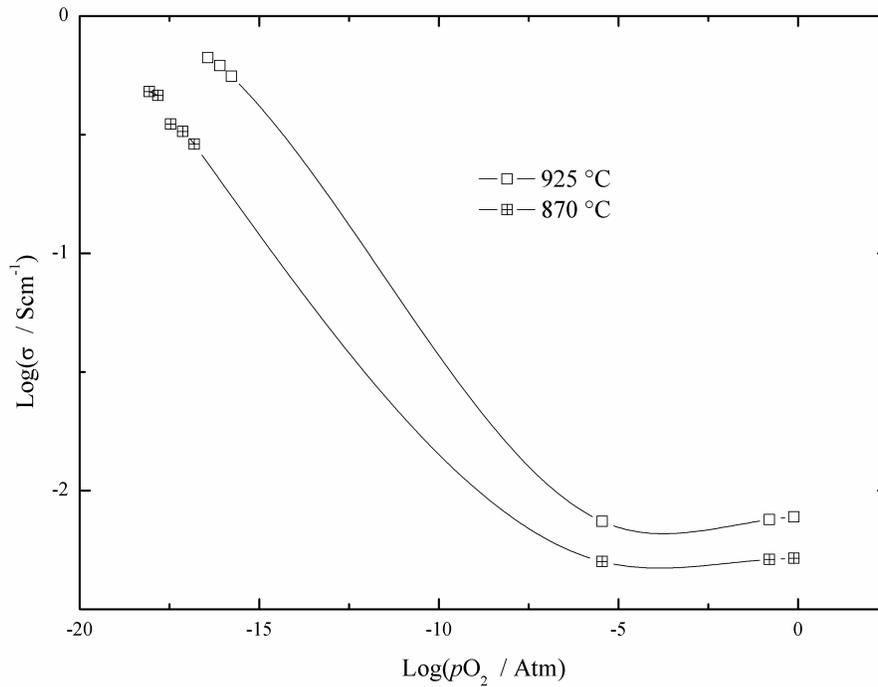


Figura 5.2: Conductividad del bronce de niobio en función de la presión parcial de oxígeno. Tomada de [1].

considerando los procesos de oxidación y reducción que pueden llevarse a cabo en el material. Por un lado, cuando se somete al compuesto a condiciones muy reductoras, entonces, la red perderá oxígeno como lo muestra la ecuación 5.6; de acuerdo con el principio de Le Châtelier, la disminución en la presión parcial de oxígeno incrementará la concentración de electrones en el compuesto, los cuales producirán una conductividad electrónica del tipo n en el material.



Considerando el otro caso, cuando la atmósfera es rica en oxígeno, éste reaccionará con las vacancias de oxígeno presentes en la estructura cristalina, formando agujeros electrónicos, como se muestra en la ecuación 5.7. El incremento de agujeros electrónicos aumentará la conductividad electrónica del tipo p en el compuesto.



En resumen, por encima de los 800 °C la perovskita de $CeNb_3O_9$ presenta conductividad electrónica de naturaleza tipo n en atmósferas reductoras y tipo p en atmósferas oxidantes. Una descripción más detallada de la química de defectos de este material se presenta en la referencia [1], sin embargo, el mecanismo de transporte eléctrico no es del todo claro por debajo de esta temperatura.

5.3. Los estudios del presente trabajo

Durante el desarrollo de este trabajo fue posible medir la conductividad del bronce de niobio en el intervalo de 1000 °C a 25 °C. Una ventana de medición mayor brinda información valiosa en torno al mecanismo de conducción que antes sólo era posible estudiar en el intervalo de 500 °C a 1000 °C.

La figura 5.3 muestra un gráfico de Arrhenius del producto de la conductividad del material y su temperatura (círculos) como función del inverso de la temperatura, también se incluyen los datos reportados en trabajos previos (cuadros). La conductividad determinada en este trabajo es ligeramente superior a la reportada previamente [1]; esto se debe a la existencia de la fase reducida de la perovskita $CeNb_3O_{9-x}$ como se sugiere en los trabajos de Pivovarova y Ruiz-Trejo [43, 2].

A pesar de la diferencia en conductividad, ambas gráficas son paralelas por debajo de los 800 °C, lo que implica que la energía de activación involucrada en el proceso

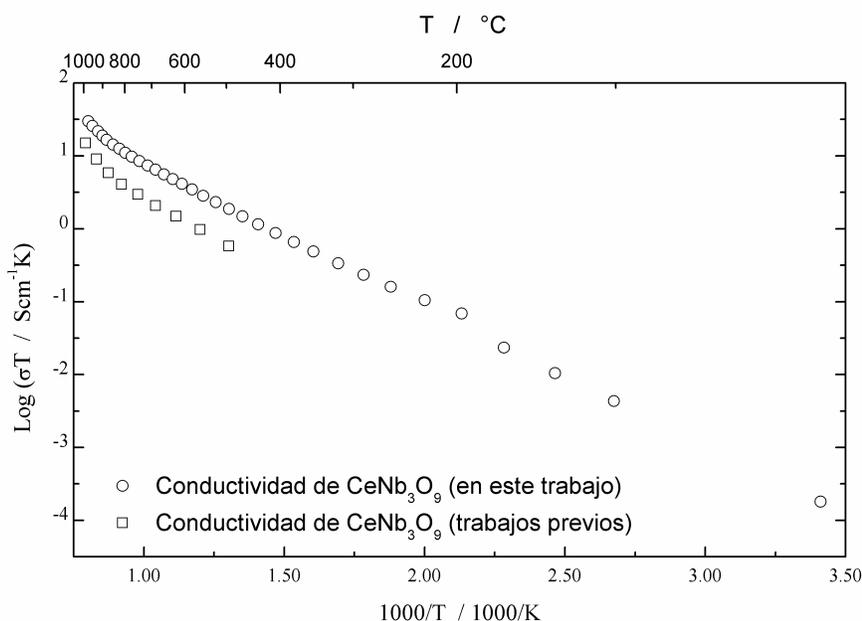


Figura 5.3: Conductividad de CeNb_3O_9 en el intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C.

de conducción es nominalmente la misma. Dado que la energía de activación es un parámetro intrínseco al mecanismo de conducción, se considera que el mecanismo de transporte eléctrico es idéntico en ambos compuestos, lo único que los diferencia en la cantidad de portadores de carga que se encuentran en el sistema. Esto se puede apreciar matemáticamente en la ecuación 5.8.

$$\sigma_i = q_i c_i \mu_i \quad (5.8)$$

Esta ecuación muestra la relación entre la conductividad de una especie (σ_i) con su carga (q_i), la concentración de los portadores de carga (c_i) y la movilidad de la especie (μ_i). Dicha ecuación se relaciona con la difusión de las especies a través de la ecuación de Nernts-Einstein detallada en el apéndice B.

Considerando que en ambas gráficas se aborda el mismo proceso de conducción, sólo queda determinar las energías de activación para el transporte eléctrico de cada uno. En la figura 5.4 se muestra la conductividad del compuesto CeNb_3O_9 estudiado en este trabajo y las correspondientes energías de activación para cada segmento lineal de la gráfica.

La figura 5.4 muestra, en el intervalo de 800 °C a 25 °C (con energía de activación de 0.39 eV), el proceso de conducción dominante que tendría que ser asociado con el

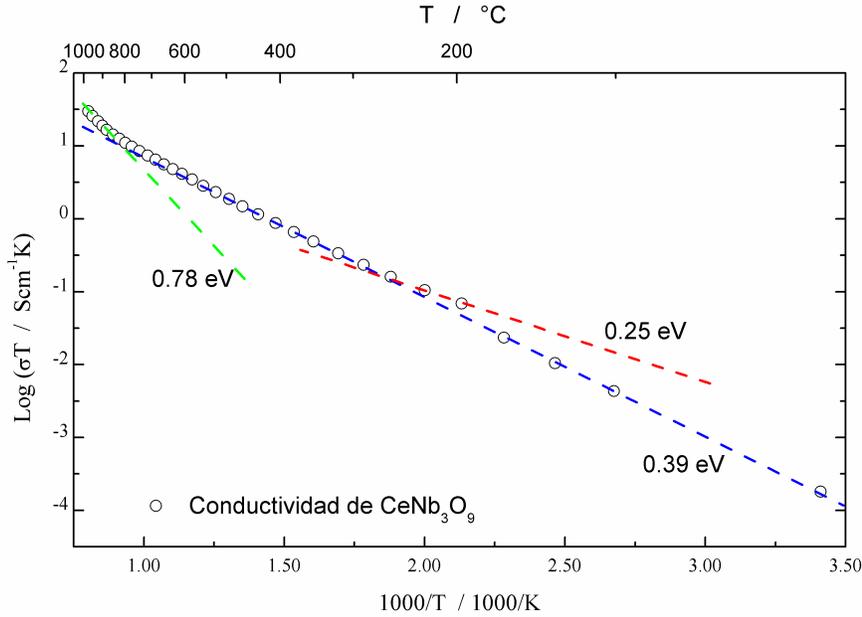


Figura 5.4: Energías de activación determinadas para los procesos de conducción eléctrica en CeNb_3O_9 .

movimiento de iones oxígeno a través de vacancias en la red cristalina [1].

Sorpresivamente se encontró que en las vecindades de los 200 °C existe otro proceso de conducción que posee una energía de activación de 0.25 eV. También es posible observar una discontinuidad en el valor de la conductividad alrededor de los 190 °C, para apreciar mejor este comportamiento se determinó la conductividad en intervalos de 5°C en las vecindades de esta discontinuidad.

La figura 5.5 permite establecer que a 187(3) °C ocurre una transición en el proceso de conducción; en estos cambios habría uno con E_a de 0.25 eV y otro con E_a de 0.4 eV en el proceso de enfriamiento.

Hasta este momento se ha considerado a la conductividad del compuesto de estudio como una consecuencia del movimiento de iones a través de la red cristalina, sin embargo, algunos autores han propuesto que la conductividad es consecuencia directa del movimiento de especies electrónicas, este pequeño valor en la E_a (0.25 eV) podría asociarse con el movimiento de electrones en la red cristalina del compuesto.

El transporte electrónico sólo es función de la cantidad de portadores de carga y su movilidad, como se muestra en la ecuación 5.9 [45, 46].

$$\sigma_e = ne\mu_e \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

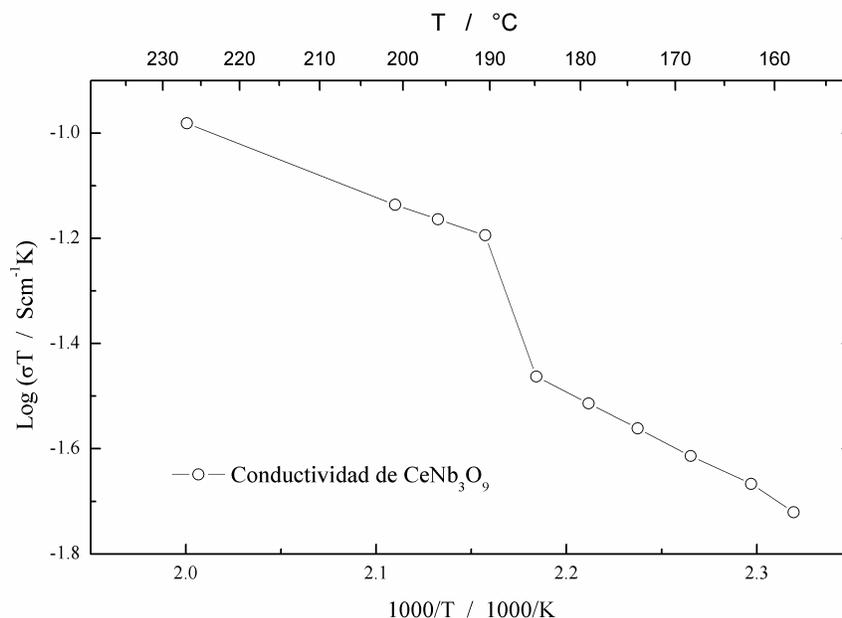


Figura 5.5: Determinación de la temperatura de discontinuidad en el proceso de conducción eléctrica.

De acuerdo con la ecuación anterior un gráfico de Arrhenius de la conductividad permitirá calcular la energía de activación para la conducción electrónica en el compuesto; en la práctica suele graficarse no la conductividad sino el inverso de ésta que es la resistividad como se aprecia en la figura 5.6. En este gráfico se muestran tres distintos valores de E_a para la conducción electrónica, sin olvidar que sólo en la región comprendida entre 200 °C y 300 °C parece presentarse este tipo de conducción eléctrica. En la tabla 5.1 se muestran algunas energías de activación para la conducción electrónica de algunos óxidos semiconductores [4]. Nótese que la E_a de 0.12 eV se encuentra dentro del intervalo de valores reportados para conducción electrónica.

Compuesto	E_a (eV)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$	0.1
Li_xVO_5	0.1
Mn_{1-x}O	0.15
$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$	0.14

Cuadro 5.1: Energías de activación de algunos semiconductores tipo n .

Ebisu y colaboradores consideraron que la conductividad electrónica se da en el esquema del mecanismo de salto de longitud variable (VRH) descrito en la ecuación 5.10, donde D es la dimensionalidad del proceso de conducción y T_0 es una constante que refiere a la población de estados en el nivel de Fermi [44]. En la figura 5.7 se muestran

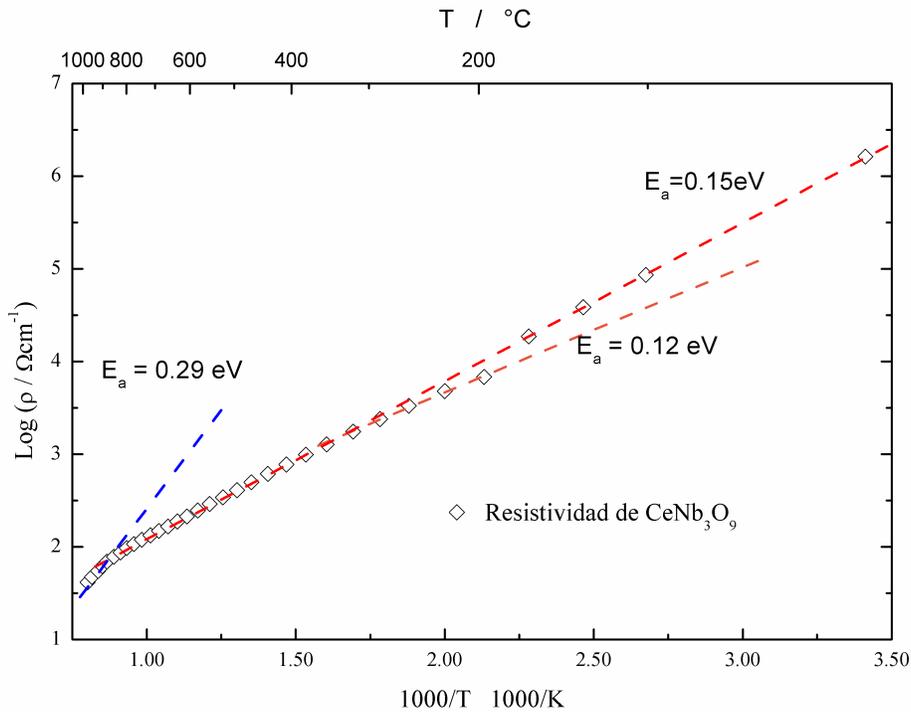


Figura 5.6: Gráfico de Arrhenius de la resistividad de CeNb_3O_9 .

los gráficos considerando dimensionalidad $D = 2$ y 3 en el transporte electrónico del compuesto. Dentro de cada uno de éstos se encuentra una línea recta que representa la región de conducción electrónica. En ambos segmentos la tendencia es lineal lo que hace imposible diferenciar la dimensionalidad en el proceso de conducción.

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (5.10)$$

5.4. Análisis térmico

Como parte del estudio de transporte eléctrico se realizó un análisis termogravimétrico (TG) al compuesto en atmósfera de aire. Éste tiende a perder masa (alrededor de 0.09 % de la masa inicial entre 100°C y 400°C) conforme se incrementa su temperatura, como se aprecia en la figura 5.8. Esta tendencia fue reportada en trabajos previos para compuestos con composición $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Nb}_3\text{O}_9$ ($x = 0.025, 0.05$ y 0.075), donde la pérdida de masa resultó gradual e importante a partir de los 100°C [47].

Al observar el gráfico de TG se aprecia que en los primeros 150°C se presenta una

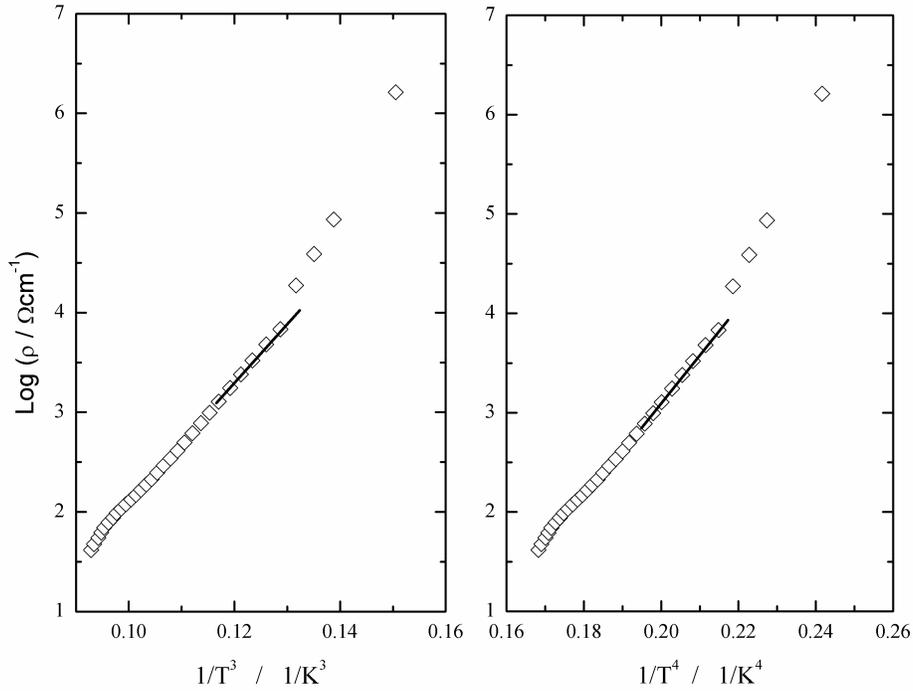


Figura 5.7: Gráficos de resistividad de CeNb_3O_9 considerando el mecanismo VRH. No es posible distinguir la dimensionalidad de la conducción en el intervalo de conducción electrónica representado por el segmento de recta.

considerable disminución en la masa del compuesto, cerca de 0.04%; el perfil de la curva en el intervalo de 100 °C a 150 °C coincide con un proceso de desorción de algún compuesto retenido en la superficie de los granos [48]. Algunos autores sugieren que compuestos con sitios vacantes de oxígeno pueden perder agua a temperaturas mayores de 100 °C [49, 50, 51]. La justificación de este fenómeno radica en la interacción que puede existir entre una molécula de agua y una vacancia de oxígeno donde la energía eléctrica superaría a aquella interacción que puede darse entre la molécula de agua y la superficie del material [49].

A partir de 150 °C el cambio de la masa con respecto a la temperatura tiende a un valor constante, como se aprecia en el gráfico de DTG en la figura 5.9. Esta disminución en la masa se asocia con un proceso de reducción que se describió en la ecuación 5.3; entonces la búsqueda de los principales portadores de carga en el sistema se limita a dos posibilidades: las vacancias de oxígeno y los electrones atrapados en los átomos de niobio reducidos. Sin embargo, en la figura 5.1 se muestra que la conductividad del compuesto es sensible a la cantidad de vacancias de oxígeno en la red, por tal motivo se considera que los portadores de carga en la conducción eléctrica son vacancias de

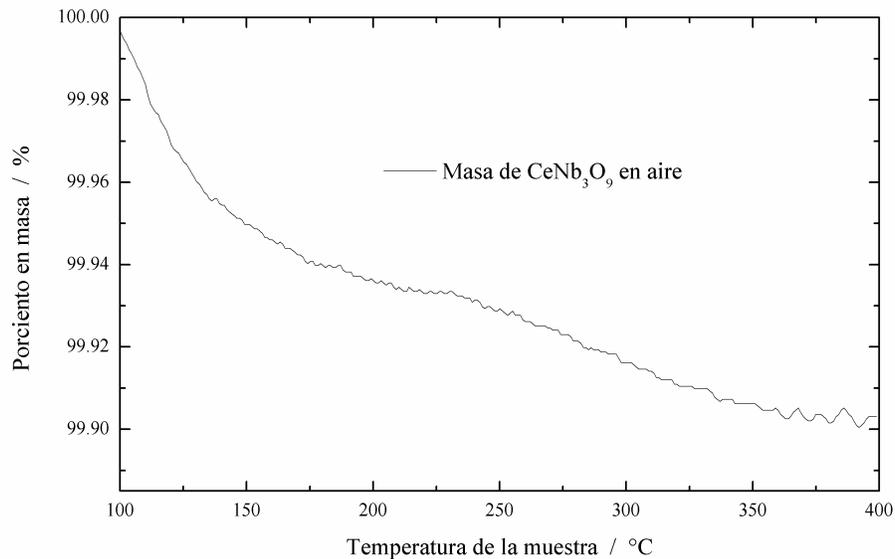


Figura 5.8: Gráfico de termogravimetría como función de la temperatura en atmósfera de aire.

oxígeno y éstas poseen una E_a de 0.39 eV para dicho proceso.

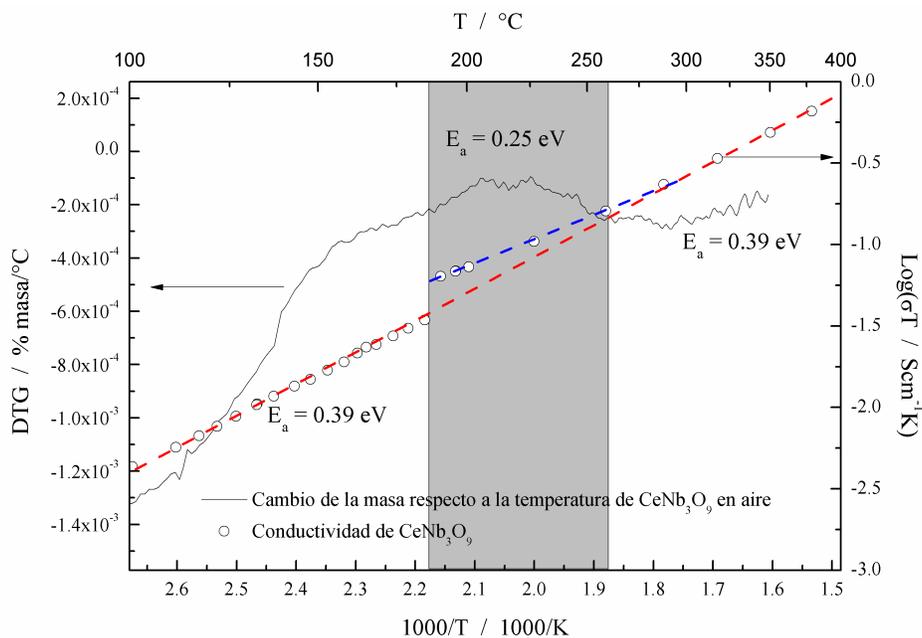


Figura 5.9: Gráfico de DTG y conductividad para CeNb_3O_9 .

En la figura 5.9 se integran los gráficos del análisis de termogravimétrico diferencial

(línea continua) y el logaritmo del producto de σT para sendos intervalos de temperatura (círculos). En esta figura se pretende relacionar el comportamiento eléctrico con el análisis termogravimétrico. Adicionalmente es posible percibir una modificación en la razón de cambio de masa respecto a la temperatura (DTG en la figura 5.9) en el intervalo de 190 °C a 270 °C.

En este mismo intervalo de temperatura es posible observar que el valor de la derivada tiende a cero en aquella zona donde se considera a la conducción como de naturaleza electrónica (región gris en el gráfico). No existe, a la fecha, un reporte que dé cuenta de este tipo de asociaciones entre un mecanismo de conducción y la rapidez de pérdida de masa por parte del sistema. En lo que refiere al presente trabajo, no se tiene una propuesta que trate el comportamiento de este intervalo, lo que sí parece plausible es que a partir de éste, el mecanismo de transporte eléctrico tenga una evolución hacia otro, en vista de una especie de “agotamiento” de los portadores de carga originales (electrones). Un comportamiento similar se observa con el volumen de la celda cristalina en función de la temperatura (figura 4.7), en el intervalo de 200 °C a 300 °C el volumen tiende a aumentar en menor proporción en comparación con el resto del gráfico. La tendencia observada en el gráfico de TG no es aislada y es deseable contar con experimentos de termogravimetría de alta resolución con un estricto control de atmósfera.

Capítulo 6

Simulaciones atomísticas en el compuesto CeNb_3O_9

En este capítulo se aborda el estudio teórico del sistema CeNb_3O_9 . Primero se mencionan resultados sobre la optimización de la celda y energía de formación de defectos individuales, después se muestra la determinación de la energía de defectos tipo Schottky y Frenkel; en la última parte se muestran los perfiles energéticos determinados para las migraciones de cada ión dentro del compuesto estudiado. Finalmente, junto con los resultados obtenidos durante este trabajo, se presenta una discusión de los mismos.

La finalidad de este trabajo es poder elucidar las rutas de migración iónica energéticamente más favorecidas restringidas, en principio, por la disposición espacial de los átomos así como determinar los defectos puntuales más probables y su costo energético en el compuesto. Para este fin, las simulaciones atomísticas son una metodología adecuada, además de ser consideradas una herramienta poderosa para determinar mecanismos de transporte eléctrico, asociación de defectos, energía de solvatación de iones, por mencionar algunos aspectos. Existe una gama de programas capaces de realizar dichos cálculos estos varían su método de cálculo de acuerdo con las características del problema a resolver. En este trabajo se usa el programa denominado GULP por sus siglas en inglés: General Utility Lattice Program de Julian Gale [52].

6.1. Resultados de la optimización de la celda

Las posiciones atómicas determinadas mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld a partir del patrón de difracción para CeNb_3O_9 (capítulo 4) fueron comparadas con trabajos previos [1, 2] y al no existir diferencia substancial entre los parámetros se realizó una optimización de la celda unitaria ortorrómbica con el programa GULP. Los resultados de este proceso se anotan en la tabla 6.1 donde se puede

apreciar que los parámetros de red de la celda calculada son ligeramente superiores a los determinados por difracción de rayos X (menos de 2.5% en todos ellos); de manera congruente con los datos experimentales, el resultado del cálculo de optimización de la celda cristalina también considera al sistema cristalino como ortorrómbico.

Parámetro	Calculado	Experimental	Porcentaje de diferencia
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	$ (c-e)/e *100\%$
a	7.9322 Å	7.7882(1) Å	1.81
b	7.9144 Å	7.8277(1) Å	1.11
c	8.0660 Å	7.8741(2) Å	2.43
Volumen	506.37 Å ³	480.03(2) Å ³	2.43
Densidad	4.92 g/cm ³	5.19 g/cm ³	-5.162

Cuadro 6.1: Datos determinados experimentalmente y calculados del sistema cristalino para el compuesto CeNb₃O₉.

La tabla 6.2 complementa la información acerca del cálculo de la celda y muestra una comparación entre las posiciones atómicas calculadas y las determinadas experimentalmente. Lo más sobresaliente de ésta radica en que las posiciones más afectadas son las de los oxígenos O1 y O2 las cuales parecieran aumentar su simetría puntual al adquirir posiciones con valor de $1/4$, en y/b y en x/a respectivamente, dentro de la celda unitaria.

Átomo	Calculado			Experimental		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ce1	0	0	0	0	0	0
Ce2	0	0.5	0	0	0.5	0
Nb	0.25	0.25	0.2653	0.25	0.25	0.2625(3)
O1	0	0.25	0.237	0	0.235(6)	0.245(5)
O2	0.25	0	0.234	0.204(6)	0	0.280(8)
O3	0.25	0.25	0	0.25	0.25	0
O4	0.25	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5

Cuadro 6.2: Posiciones cristalográficas para CeNb₃O₉.

Los sitios de Wyckoff $8n$ del O1 y $8o$ del O2 con simetría de sitio $m..$ y $.m.$ [32, 33] respectivamente no cambian su simetría de sitio a pesar de que algunas de sus posiciones adquieren un valor racional. Sin duda alguna el sistema cristalino del compuesto (calculado y experimental) apunta a ser ortorrómbico, sin embargo, el cambio en las posiciones de los oxígenos O1 y O2 a un valor racional de $1/4$ en la dirección a y b respectivamente genera otro par de planos de espejo además de los ya existentes *per se* en el grupo espacial $Cmmm$. Esta característica invita a pensar que el sistema calculado puede adoptar la simetría ortorrómbica con grupo espacial $Pmmm$ (G. E. 47)

donde los planos especulares del $Cmmm$ son cambiados por la simetría de traslación en la celda primitiva. En la figura 6.1 se explica de manera gráfica la conversión entre el sistema cristalino $Cmmm$ a $Pmmm$. Durante el resto del trabajo se trabaja con el grupo espacial $Cmmm$ por las razones que se expondrán más adelante.

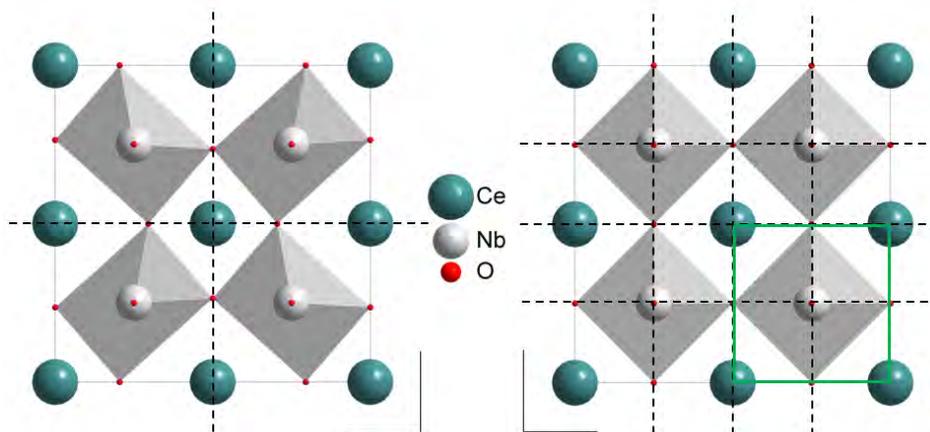


Figura 6.1: Izq.: estructura cristalina determinada por rayos X con el G. E. $Cmmm$; las líneas punteadas representan planos de espejo. Der.: celda unitaria calculada con GULP, se aprecia la formación de otros planos de espejo que modifica el grupo espacial del compuesto a $Pmmm$ cuya celda unitaria se representa en color verde.

Una vez abordado el tema del cambio de simetría, también resulta útil comparar las celdas unitarias desde varias perspectivas con el fin de observar la magnitud de cambio entre la celda experimental y la relajada con GULP. En las figuras 6.2 y 6.3 se ilustran las celdas unitarias con los parámetros obtenidos por difracción de rayos X (capítulo 4) y con los calculados respectivamente.

La primera diferencia entre ambas celdas es la magnitud en la distorsión de los octaedros. En la celda experimental existe distorsión de éstos en las tres direcciones cristalográficas de la celda, siendo mayor en la dirección c ; mientras que en la celda calculada sólo existe una ligera distorsión en la dirección a y b de la celda, y bien podría considerarse a los octaedros como regulares.

Si se observa la cara c de ambas celdas, se nota que en la experimental existe una inclinación alternada de los octaedros, a diferencia de la celda calculada, donde no existe esta característica. Considerando la notación de Glazer [22, 23] para la inclinación de los octaedros en perovskitas, la celda experimental es de tipo $a^-b^-c^0$ mientras que la celda calculada es del tipo $a^0b^0c^0$. Estas notaciones son muy similares a las predichas por Z. Zhang y colaboradores y por C. J. Howard y colaboradores en sus trabajos sobre la estructura de perovskitas laminares con ordenamiento de cationes A [53, 21].

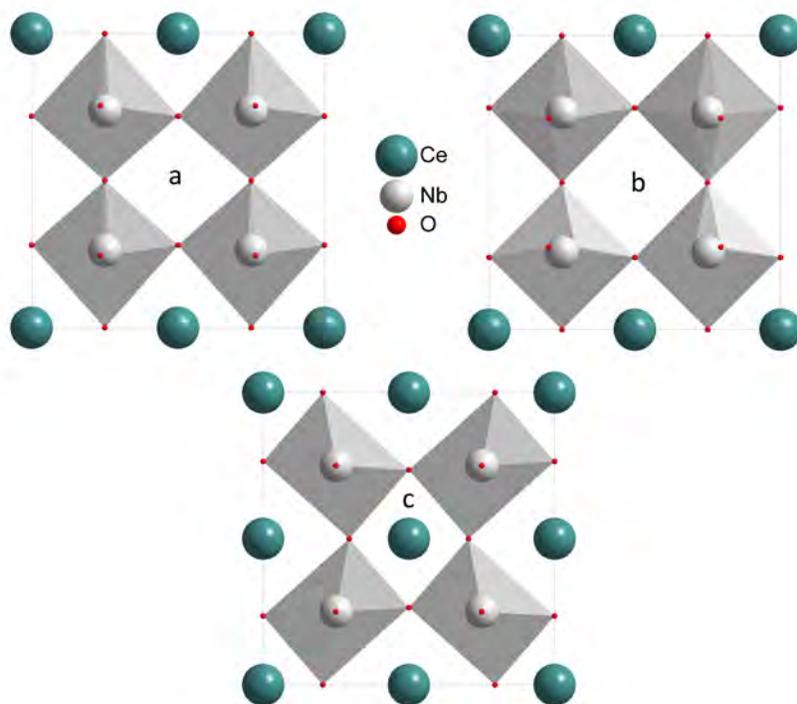


Figura 6.2: Celda unitaria con los parámetros experimentales. Las letras representan dirección cristalográfica perpendicular a cada cara.

Otro aspecto por enfatizar es que el átomo de niobio no se encuentra en el plano de los cuatro oxígenos, paralelo al plano ab de la celda unitaria, esto es justificado pues no existen átomos de cerio en el plano (002) hecho que maximiza la repulsión entre átomos de oxígeno de los planos $(00\frac{1}{4})$ y $(00\frac{3}{4})$.

Como las simulaciones atomísticas no toman en cuenta a la temperatura para los cálculos energéticos del sistema, los cambios de simetría obtenidos con el programa no pueden ser asociados con cambios de fase facilitados por la temperatura. Se sabe que algunos de los compuestos de la familia $LnNb_3O_9$ son propensos a presentar cambios de fase de alta simetría a temperaturas elevadas (mayores a $300\text{ }^\circ\text{C}$) a otros de baja simetría por debajo de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ [17, 19, 20, 35].

Debido a la distorsión de los octaedros es de esperarse que las longitudes de enlace Nb—O no sean homogéneas, de hecho, sólo las distancias entre Nb y los átomos de O1 y O2 son similares entre sí, estos oxígenos forman un plano casi cuadrado cerca del niobio, que bien podría considerarse como un plano ecuatorial. En la tabla 6.3 se listan las distancias de enlace para los átomos en la celda calculada. Nótese que la distancia del O3 al átomo de Nb es comparablemente mayor respecto de los demás átomos de oxígeno.

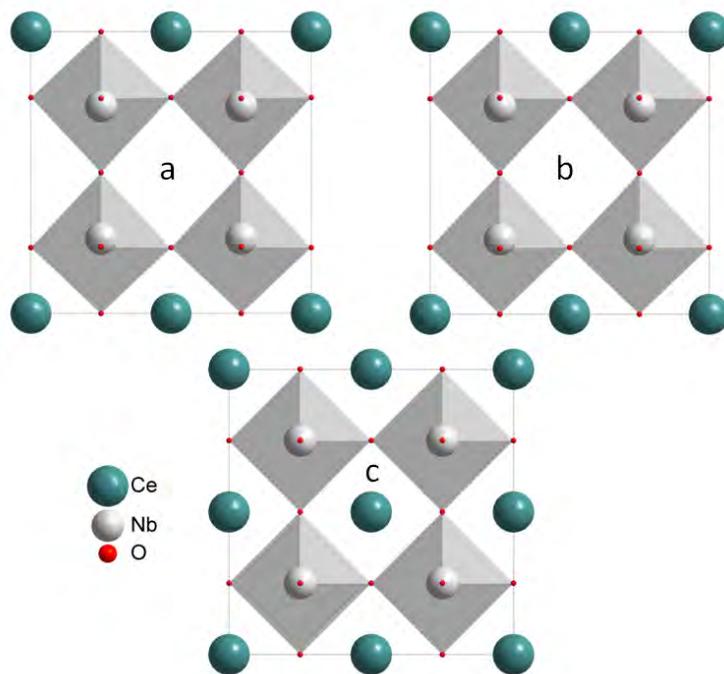


Figura 6.3: Celda unitaria con los parámetros calculados.

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Nb	O1	1.9598	O2	O1	2.7607
Nb	O2	1.9728	O2	O3	2.6859
Nb	O3	2.0878	O2	O4	2.8686
Nb	O4	1.8489	O3	O1	2.6952
Ce	O1	2.7025	O3	O2	2.6859
Ce	O2	2.6785	O4	O1	2.8440
Ce	O3	2.7606	O4	O2	2.8686
O1	O2	2.7607	Ce	Ce (<i>a</i>)	3.9142
O1	O3	2.6952	Ce	Ce (<i>b</i>)	3.8939
O1	O4	2.8440			

Cuadro 6.3: Distancias interatómicas en la celda calculada.

No es extraño que la magnitud en la distancia Ce—O permanezca relativamente constante en la celda cristalina, pues la estructura perovskita puede considerarse como un arreglo compacto de cationes *A* (que en este caso es Ce^{3+}) y aniones, por tal motivo las distancias entre estos, de manera ideal, deberían ser muy similares, esta característica también se observa en las estructuras tipo bronce de tungsteno [13]. También se ha incluido la distancia Ce—Ce con el fin de dar una idea de cuán grande será la ruta de migración de este catión comparada con el átomo de oxígeno pues la energía de migración es función de la distancia. Más adelante se hará un análisis de las migraciones

de iones en la red cristalina.

Fue posible obtener una estimación teórica de algunas propiedades físicas del material, así como su energía de red; dichos valores se listan en la tabla 6.4. Por ahora no se conocen reportes de propiedades físicas determinadas experimentalmente para el compuesto de CeNb_3O_9 , por lo que no es posible comparar los valores calculados. Sin embargo, el valor tan elevado del módulo de bulto nos indica que el material posee considerable dureza y en la práctica se observó que las muestras sinterizadas de la perovskita de Ce y Nb oponen mucha resistencia a la molienda mecánica.

Energía de red	-537.33 eV/unidad fórmula
	-51 956.32 KJ/mol
Módulo de bulto	242 GPa
Compresibilidad	0.004131 GPa ⁻¹
Constante dieléctrica estática	12.013
Constante dieléctrica de alta frecuencia	2.256

Cuadro 6.4: Valores de propiedades físicas calculados para CeNb_3O_9 .

6.2. Defectos

En esta sección se sitúa el inicio de la parte central del proyecto. Antes de determinar la migración de los iones dentro de un cristal es necesario conocer la energía de formación de un defecto en particular con el fin de proponer los posibles defectos que puedan asociarse con los portadores de carga. En este sistema se consideran los defectos típicos de la perovskita (Schottky que implica la formación de vacancias de aniones y cationes), además del desorden tipo Frenkel (en el que un átomo es desplazado de su sitio normal de red a uno intersticial) que puede darse con los átomos de oxígeno y posiciones vacantes de cerio en la red.

El cálculo del potencial asociado a los defectos en el sistema de estudio se basó en el modelo de Mott-Littlelton [54], el cual se encuentra integrado en el programa empleado. Este modelo distingue tres zonas esféricas cuyo centro se localiza en el defecto cristalino. La esfera más pequeña se denomina *región I*, dentro de ésta las posiciones de los átomos de su inmediata vecindad se ven fuertemente modificadas por la presencia del defecto, a diferencia de la segunda esfera o *región IIa*, 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 esta. En la esfera más externa (*región IIb*) los iones se consideran como no afectados por la presencia del defecto. En la figura 6.4 se

representa un esquema de las regiones mencionadas en una red bidimensional cuadrada.

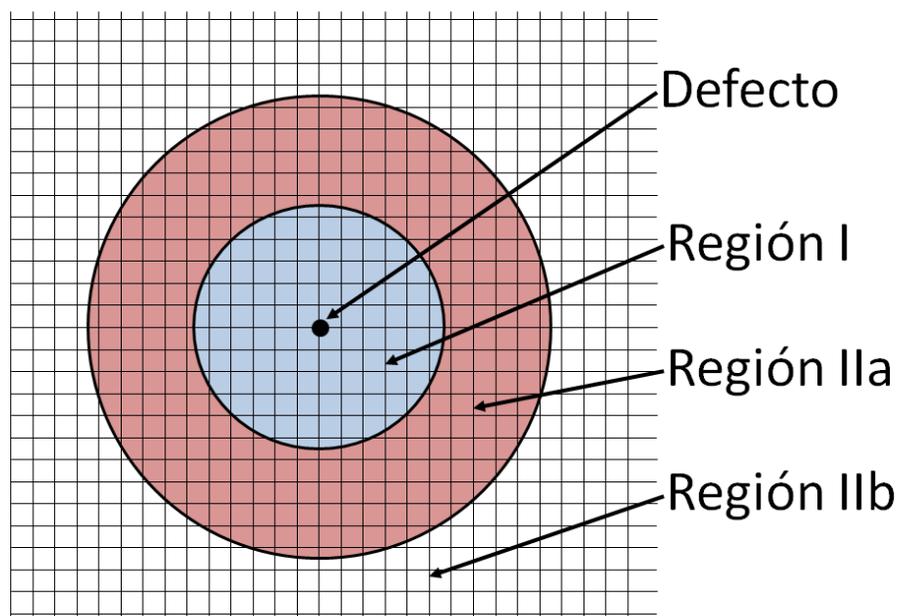


Figura 6.4: Esquema general de la aproximación de Mott-Littlelton para un defecto cristalino.

Es posible establecer una relación entre el tamaño de la *región I* y la energía asociada al defecto, en cuyo caso dicha función es intrínseca a un sistema en particular, por tal motivo, el primer paso fue definir el tamaño de la *región I* que minimizara tiempo de cálculo (conteniendo la menor cantidad posible de iones) y brindara resultados precisos acerca de la energía de los defectos cristalinos en el sistema de estudio. La figura 6.5 muestra un gráfico de energía de formación de una vacancia de oxígeno como función del número de iones contenidos en la *región I*.

En la figura 6.5 se aprecia que la energía del defecto tiende asintóticamente a un valor constante sin embargo cuantos más iones se incluyan en la *región I* el cálculo se hará mucho más costoso en tiempo, por este motivo no fue viable tener una *región I* tan grande (mayor a 10 \AA). Para los fines de este trabajo se eligió el tamaño de 8 \AA para la *región I*, pues, la diferencia entre los tamaños de 7 \AA y 9 \AA es de 0.07 eV y este valor representa tan sólo un 0.3% del valor nominal de la energía de formación del defecto. Además, una región de 8 \AA permite calcular energías de formación de defectos con 300 iones dentro de la *región I*, esta cantidad de iones permite obtener valores aceptables de energía debida a la polarización de las nubes por el defecto cristalino como lo sugiere De Souza [14].

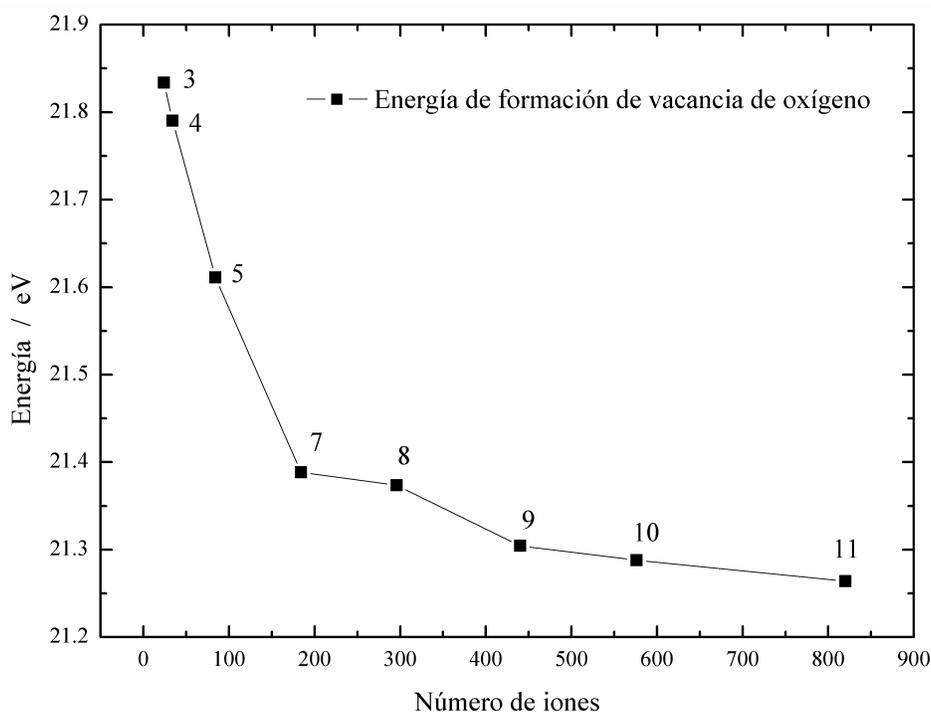


Figura 6.5: Gráfico de energía de formación de una vacancia de oxígeno en CeNb_3O_9 como función del número de iones contenidos en la *región I*. Los números en el gráfico indican el tamaño de la *región* en angstroms.

6.2.1. Defectos en CeNb_3O_9

Una vez que se ha definido el tamaño de la *región I* se procedió a realizar el cálculo de los defectos; de manera específica se determinó la energía de formación de vacancias para cada átomo que constituye la celda unitaria. En la tabla 6.5 se muestran los valores obtenidos para las energías de formación de vacancias de los diferentes átomos cristalográficamente distinguibles dentro de la celda unitaria del compuesto CeNb_3O_9 . En la columna derecha de anexan la carga referente al defecto formado, ésta es, en principio, el inverso aditivo del estado de oxidación del ión que se sustrajo para formar el defecto.

La energía necesaria para formar una vacancia de Nb^{5+} (142 eV) es extremadamente alta en comparación con los otros iones (cerca de 20 eV para Ce^{3+} y O^{2-}); esta es una razón por la cual en este trabajo no se toma en cuenta al Nb como una especie importante dentro de los portadores de carga; además de que la migración de cationes *B* (de coordinación octaédrica) dentro de una estructura perovskita es muy costosa energéticamente (14.2 eV en LaGaO_3 [55]).

Llama la atención que las energías asociadas con la formación de vacancias de oxí-

Átomo	Energía de formación de la vacancia (eV)	Carga del defecto
Ce1	20.06	-2
Ce2	20.06	-2
O1	21.10	+2
O2	21.37	+2
O3	20.38	+2
O4	21.39	+2
Nb	142.34	-5

Cuadro 6.5: Energías de formación de vacancias para los diferentes átomos en la celda unitaria de CeNb_3O_9 .

geno son muy similares a aquellas de cerio, invitando a pensar que ambos pudiesen tomar parte importante en el mecanismo de conducción; sin embargo la carga del defecto de cerio no corresponde con la asociada a su estado de oxidación de $+3$; esto es consecuencia de la aproximación de “campo medio” (en inglés Mean Field) usada en por el programa, la cual promedia los sitios virtualmente ocupados por los iones con su factor de ocupación cristalográfico [56]; esto es: dado que se declaró una ocupación parcial de $2/3$ para los sitios ocupados con cerio, el software sólo hace uso de $2/3$ del valor nominal de las propiedades físicas del átomo por cada posición.

Físicamente este evento tiene un sentido que no es congruente con los aspectos que se desean estudiar en la migración de iones Ce^{3+} , en consecuencia, las energías asociadas a estos defectos no pueden corresponder con las que nos interesan para los fines del modelo. La forma más sencilla de dar una salida alternativa a esta situación, es no considerar la aproximación de campo medio, por esta razón se recurre a la construcción de una supercelda ($2 \times 2 \times 2$), donde se distribuyen al azar tantos átomos de cerio (cada uno con sus propias coordenadas cristalográficas y un factor de ocupación de 1) como sean necesarios para satisfacer la relación de $2/3$ en su factor de ocupación (recurrir a esta técnica es muy frecuente cuando las ocupaciones de los átomos no son iguales a la unidad [57], incluso en el manual del programa se recomienda hacer uso de este método). Los datos cristalográficos de la supercelda construida se presentan en el apéndice C de este trabajo.

La figura 6.6 muestra la supercelda construida, ésta sólo se usó para determinar las energías de defectos de cerio y las migraciones del mismo átomo en el compuesto de estudio. En ella es posible observar que existen posiciones con ausencia de Ce^{3+} y la relación entre sitios ocupados y sitios disponibles es de 2:3. Es útil cotejar los valores calculados para la celda unitaria y para la supercelda construida, de esta manera es posible darse una idea de la similitud (en cuanto a los cálculos obtenidos) de la

superred con respecto a la red original.

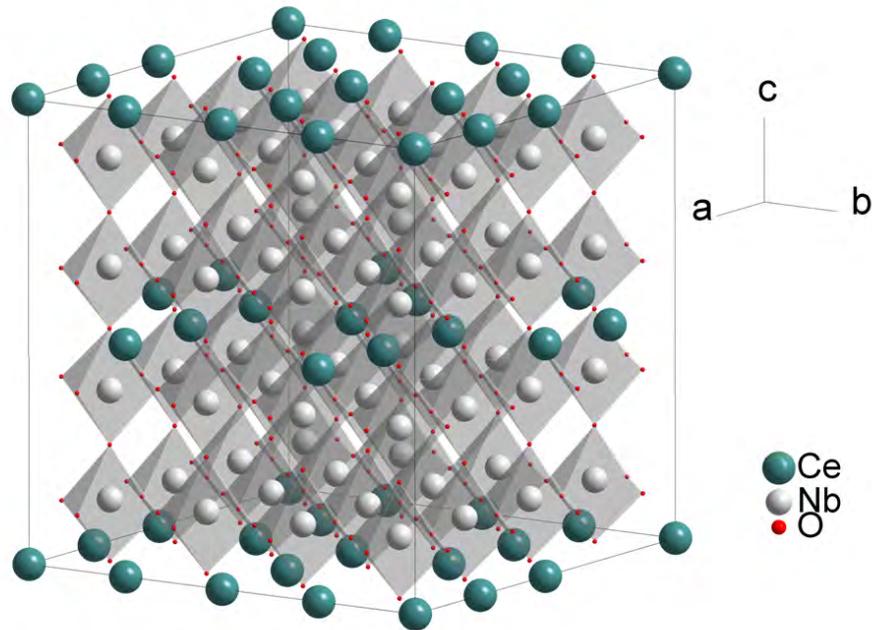


Figura 6.6: Supercelda usada en los cálculos de migración de cerio, el tamaño corresponde a $2 \times 2 \times 2$ de la celda unitaria. Puede notarse la existencia de sitios vacíos que corresponden con las vacancias de Ce^{3+} .

En la tabla 6.6 se hace una comparación de parámetros de red y algunas propiedades físicas calculadas para la celda unitaria y la supercelda.

Parámetro o propiedad	Celda normal	Supercelda	
		Normal	Normalizada
Parámetro de red a (Å)	7.9322	15.8428	7.9214
Parámetro de red b (Å)	7.9143	15.8451	7.9225
Parámetro de red c (Å)	8.0659	16.1170	8.0585
Volumen (Å ³)	8.0659	4 045.9078	505.7384
Densidad (g/cm ³)	4.9221	4.9282	
Módulo de bulto (Gpa)	242	244	
Constante dieléctrica estática	12.013	11.51	
Constante dieléctrica de alta frecuencia	2.2561	2.13	
Energía de red (eV/unidad fórmula)	-537.33	-542.78	

Cuadro 6.6: Comparación de algunos parámetros calculados entre la celda y la supercelda.

Los datos listados en la tabla 6.6 permiten apreciar sólo sutiles diferencias entre

los parámetros calculados de la celda unitaria y la supercelda. Esto permite constituir comparaciones directas entre los resultados de la energía de formación de vacancias en ambas estructuras cristalinas. Se debe aclarar que la simetría declarada para la supercelda fue la $P1$, donde cada átomo posee una posición cristalográfica bien definida a diferencia de la celda unitaria, cuya simetría es $Cmmm$, donde las posiciones atómicas están sujetas a las operaciones de simetría del grupo y en consecuencia a la aproximación de campo medio.

Se calcularon defectos de cerio en la supercelda y el valor medio de energía fue de 40.09 eV con una desviación estándar de 0.67 eV. Para todos estos defectos de cerio, la carga del defecto corresponde con la esperada para su estado de oxidación de +3.

De una comparación de las energías de formación de defectos se considera que la formación de vacancias de oxígeno es más favorable energéticamente compradas con las de cerio, cuyas energías de formación (~ 40.1 eV) son casi dos veces la energía de formación de las vacancias de oxígeno (~ 21 eV).

6.2.2. Defectos en Ce_2O_3 y Nb_2O_5

El siguiente paso en el análisis de defectos es determinar la energía involucrada en el desorden Schottky, el más favorable para la estructura de perovskita. Para llevarlo a cabo es necesario calcular la energía de red así como la energía de formación de vacancias para el óxido de cerio (III) y el óxido de niobio (V). En la tabla 6.7 se enlistan los valores energéticos para los defectos y la energía de red para Ce_2O_3 y en la tabla 6.8 los valores para los mismos parámetros en Nb_2O_5 .

Parámetro calculado	Energía (eV)
Energía de red	-131.93
	-12 729.172 KJ/mol
Vacancia de cerio	45.68
Vacancia de oxígeno	14.02

Cuadro 6.7: Energías calculadas para Ce_2O_3 .

Parámetro calculado	Energía (eV)
Energía de red	-272.00
	-26 243.378 KJ/mol
Vacancia de niobio	136.58
Vacancia de oxígeno	15.88

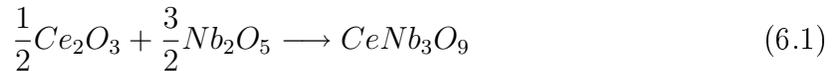
Cuadro 6.8: Energías calculadas para Nb_2O_5 .

Las energías se calcularon a partir de datos cristalográficos reportados para Ce_2O_3 [58] y para Nb_2O_5 [59], éstos pueden ser localizados en el apéndice C.

En la literatura es difícil encontrar datos relacionados con la energía de red de estos óxidos, sólo fue posible encontrar la energía de red calculada para el óxido de cerio (III) la cual tiene un valor de -12 661 KJ/mol [60]. El valor calculado en este trabajo (-12 729.172 KJ/mol) no difiere mucho del reportado (apenas un 0.5 % superior al reportado) esta pequeña diferencia respalda el uso de los potenciales de Buckingham listados al inicio de este capítulo.

También es sobresaliente el gran parecido que existe entre las energías de las vacancias de Ce y Nb en los óxidos binarios con las correspondientes en el compuesto $CeNb_3O_9$; este hecho es muestra de la consistencia de los cálculos dentro de este trabajo.

Con las energías de formación de los diferentes compuestos involucrados en la reacción de síntesis, es posible determinar la diferencia de energías de la reacción. En la ecuación 6.1 se plantea la síntesis de la perovskita deficiente de cationes *A*: $CeNb_3O_9$ a partir de los correspondientes óxidos de Ce (III) y Nb (V). En la práctica la síntesis de la perovskita se lleva a cabo por medio de óxido de cerio (IV); sin embargo, las simulaciones atomísticas no pueden calcular, de manera sencilla, las energías asociadas con reacciones de óxido reducción en los sólidos, por esta razón se plantea la síntesis a partir de Ce_2O_3 , en todo caso el desorden Schottky considera la formación de este compuesto y en esto reside la razón de su estudio.



La diferencia de energías de red para esta reacción se plantea con la ecuación 6.2, dando como resultado un $\Delta E = -63.37$ eV.

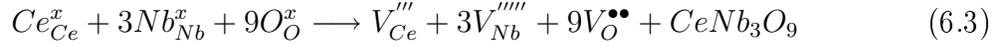
$$\Delta E = E_{CeNb_3O_9} - \frac{1}{2}E_{Ce_2O_3} - \frac{3}{2}E_{Nb_2O_5} = -63.37 \text{ eV} \quad (6.2)$$

La diferencia de energías de red permite suponer que la formación de la estructura perovskita es favorable desde el punto de vista de energía de cristales. Debe hacerse énfasis en que esta energía no contiene relaciones cinéticas por lo que no es posible saber si el compuesto es estable respecto a este criterio.

6.2.3. Desorden Schottky en $CeNb_3O_9$

Tras determinar las energías de red de los óxidos binarios y de la perovskita estudiada

en este trabajo, es posible calcular la energía de formación de defectos tipo Schottky (ecuación 6.3).



Para esta reacción la energía de formación para el desorden tipo Schottky total (ST) está dada por la suma de la energía de formación de los defectos involucrados y la energía de red de la perovskita:

$$\Delta E_{ST} = E_{V_{Ce}'''} + 3E_{V_{Nb}''''} + 9E_{V_O^{\bullet\bullet}} + E_{CeNb_3O_9} \quad (6.4)$$

Tomando en cuenta la menor de las energías de formación de vacancia de oxígeno para el compuesto estudiado se obtiene $\Delta E_{ST} = 114.01$ eV. Si se considera que se están formando 13 defectos entonces $\Delta E_{ST} = 8.77$ eV/defecto.

También es posible plantear las reacciones de desorden Schottky parciales para los sitios de cerio (S_{Ce}) y los de niobio (S_{Nb}). Las ecuaciones 6.5 y 6.7 hacen referencia a dichos desórdenes respectivamente.



$$\Delta E_{S_{Ce}} = 2E_{V_{Ce}'''} + 3E_{V_O^{\bullet\bullet}} + E_{Ce_2O_3} \quad (6.6)$$

La energía estimada para el desorden Schottky de cerio es de 6.6 eV, si consideramos que en la ecuación 6.5 se involucra la formación de 5 defectos entonces la energía $\Delta E_{S_{Ce}} = 2.2$ eV/defecto el cual es mucho menor que la correspondiente para el defecto Schottky total de la ecuación 6.3.



$$\Delta E_{S_{Nb}} = 2E_{V_{Nb}''''} + 5E_{V_O^{\bullet\bullet}} + E_{Nb_2O_5} \quad (6.8)$$

La energía estimada para la formación de defecto Schottky de niobio es de 114.58 eV ó, considerando la formación de siete defectos, $\Delta E_{S_{Nb}} = 16.37$ eV/defecto (ecuación 6.8).

La formación de defectos S_{Ce} es significativamente más favorable que la correspondiente a los defectos de ST y S_{Nb} . Si se considera que el sistema contiene, *per se*, una gran cantidad de sitios vacantes de cerio en la estructura, parece consistente suponer que

los defectos de Ce resultan energéticamente muy favorecidos y las energías de desorden Schottky corrobora este supuesto.

En la tabla 6.9 se resumen las energías para los defectos mencionados anteriormente. Nótese que el defecto Schottky de niobio es el más energético de todos, a diferencia del de cerio que es el menor, puede plantearse que la reacción de Schottky total está favorecida por la formación de defectos Schottky de Ce.

Tipo de desorden	eV/defecto
Schottky de cerio	2.2
Schottky total	8.77
Schottky de niobio	16.37

Cuadro 6.9: Energías para los diferentes tipos de desorden en CeNb_3O_9 .

6.2.4. Desorden Frenkel de oxígeno en CeNb_3O_9

Como parte del estudio sistemático de formación de defectos, se calculó la energía involucrada en el desorden Frenkel que puede darse dentro de este sistema. Como se había mencionado antes, las características estructurales de este compuesto permiten sugerir la formación de defectos tipo Frenkel de acuerdo a la reacción 6.9, donde un átomo de oxígeno migra hacia una vacancia de cerio intrínseca en la celda, aunque se trate de un sitio de cerio, esa posición permanece vacante y por consiguiente se considera que el átomo de oxígeno se aloja en un sitio intersticial.



Los cálculos realizados muestran que este tipo de reacción conlleva una energía de 15.2 eV, si se considera que se forma un total de dos defectos, entonces la energía para el desorden Frenkel en la red es de 7.6 eV/defecto, valor que se compara con la reacción de Schottky total de la tabla 6.9; sin embargo, no es comparable con la energía para formar el defecto Schottky de cerio, mostrado en la misma tabla, esto sugiere que aunque sea asequible la formación de este defecto, el desorden más favorable es el Schottky de cerio.

6.3. Migración de iones

En esta sección se aborda el cálculo de las energías de migración para los iones Ce^{3+} y O^{2-} en la red cristalina del compuesto. Al cumplir este objetivo se pretende

hallar a las especies responsables de la conductividad eléctrica en CeNb_3O_9 . Al no existir antecedentes que den cuenta de los mecanismos de transporte iónico de este sistema, se espera que las simulaciones atomísticas brinden más elementos sobre el entorno energético de los iones así como de su migración a través de la red cristalina.

En el capítulo 4 se revisó la estructura de la familia de compuestos $Ln\text{Nb}_3\text{O}_9$ y en particular la de CeNb_3O_9 . Una de las características fundamentales en su estructura es la gran cantidad de sitios deficientes de Ce^{3+} que posee la celda unitaria; esta característica invita a relacionar las propiedades eléctricas (revisadas en el capítulo 5) con las vacancias catiónicas que presenta el sistema; sin embargo, estudios recientes de la conductividad eléctrica [1], muestran que existe una marcada dependencia entre la conductividad eléctrica y la presión parcial de oxígeno. Esta dependencia y las consideraciones más inmediatas sobre la movilidad de los cationes, son indicativos de que con todo y la concentración de vacancias de Ce^{3+} en el sistema, estos no pueden ser los únicos portadores de carga en el sistema. Por otro lado, la dependencia del comportamiento eléctrico ante la presión parcial de oxígeno conducen a pensar que los iones oxígeno tendrían que ser asociados con portadores de carga a defectos cristalinos de oxígeno dentro de la estructura.

Como se mencionó en páginas anteriores, la energía asociada con la formación de una vacancia de Nb dentro de la celda de CeNb_3O_9 involucra mucha energía (alrededor de 140 eV), esto implica que las vacancias de oxígeno y cerio serán formadas con un costo energético inferior a las de niobio y en consecuencia los defectos Schottky más favorables son aquellos formados por Ce y O (tabla 6.9). Con base en lo anterior, sólo se realizaron cálculos de migración para cerio y oxígeno, los cuales son los principales candidatos a ser portadores de carga en el sistema.

Para entender las rutas de migración propuestas en este trabajo es necesario conocer a los protagonistas de dichos procesos y sus posiciones cristalográficas en la red.

La figura 6.7 es una porción de $1/4$ de la celda unitaria en el compuesto, en ella se señalan las 4 diferentes posiciones cristalográficas que ocupa el oxígeno y las diferentes rutas de migración estudiadas en este trabajo.

6.3.1. Migración de cationes de cerio

Geoméricamente las migraciones de los iones Ce^{3+} son las más sencillas de concebir dentro de la celda unitaria. De la figura 6.7 se puede apreciar que la migración de iones cerio sólo puede efectuarse si su movimiento es paralelo a cualquiera de los ejes cristalográficos, esto es, sólo podemos hacer migrar estas especies químicas en las direcciones

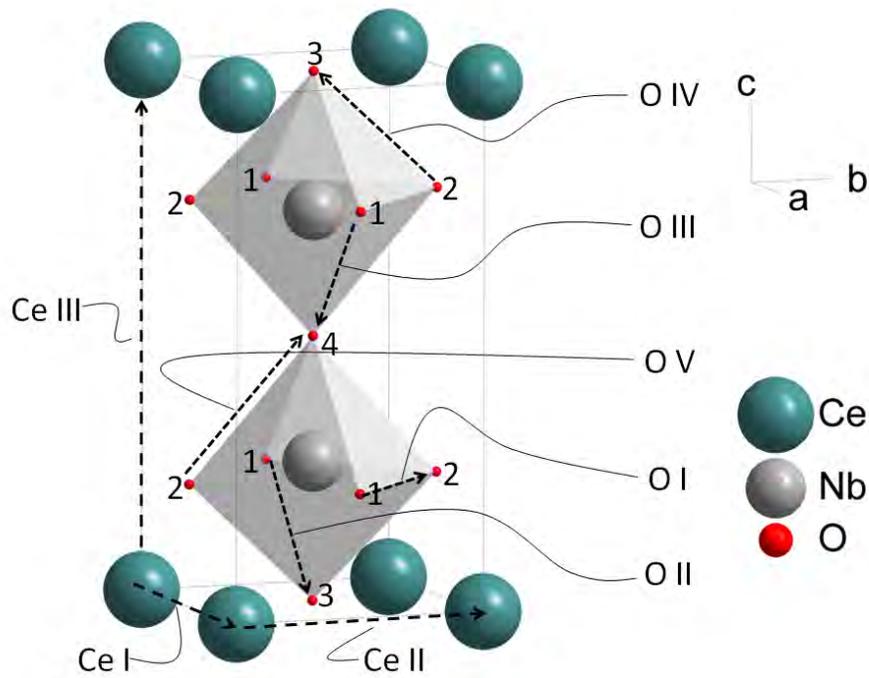


Figura 6.7: Ilustración de las diferentes posiciones cristalográficas para los átomos de oxígeno (en números) y las rutas de migración para los iones Ce^{3+} y O^{2-} en líneas punteadas (cada ruta se nombra según el ión que se mueve) en una porción de la celda unitaria.

[100], [010] y [001] de la celda cristalina que corresponden con las rutas etiquetadas como Ce I, Ce II y Ce III respectivamente en la figura 6.7. El desplazamiento en otras direcciones implicaría el choque con otros átomos, por ejemplo con el átomo de oxígeno en la dirección [110], por mencionar alguno.

En todas las trayectorias propuestas el átomo de cerio debe cruzar un plano definido por cuatro átomos de oxígeno, que se encuentra justo a la mitad de la trayectoria de migración. La figura 6.8 muestra el hueco por donde debe pasar el ion de cerio en una trayectoria que es perpendicular al plano del papel (tomando como referencia la figura 6.8). La parte derecha de la figura es una representación de los átomos con sus proporcionales radios de iónicos, tomados del trabajo de Shannon [39]. El hueco por el que debe pasar el átomo de cerio no es tan amplio como podría suponerse a partir del arreglo de octaedros de la figura 6.8 izquierda; se hace énfasis en esto, pues, el factor estérico resulta importante durante la migración de los iones.

Los cálculos para las migraciones de cerio se realizaron con base en la supercelda construida previamente. Existen dos diferentes maneras de hacer migrar los iones:

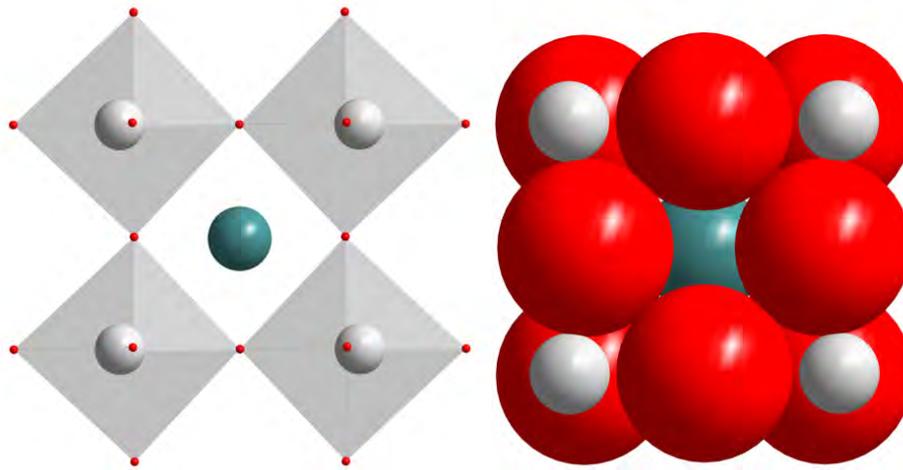


Figura 6.8: En la migración de cerio, éste tiene que atravesar un cuadrado formado por iones oxígeno.

1. Los iones de cerio se desplazan hacia algún sitio vacante en la celda cristalina.
2. Los iones de cerio migran hacia un sitio ocupado por otro átomo de cerio en la red cristalina.

Para ambos casos se determinaron las energías de migración en la dirección $[100]$. Los perfiles energéticos para dichos procesos se ilustran en las figuras 6.9 y 6.10.

A través de las simulaciones atómicas fue posible determinar que la migración de cerio en la dirección $[100]$ tiene un costo energético alto (superior a los 7 eV). La diferencia entre las energías, asociadas a los procesos de migración descritos previamente es de un 15 %, lo que permite suponer que es más favorable la migración a través de las vacancias existentes en la red cristalina comparada con la migración vía sitios ocupados, ésta última ruta involucra, además de la migración del ión, la formación de una vacancia de Ce.

Debido a la complejidad de la celda y al considerable número de vacancias de Ce, las migraciones en la dirección $[010]$ (ruta Ce II) sólo pudieron hacerse como en el caso 2; otro tipo de ruta, salvo el expuesto en el gráfico 6.9, implicaba un estado energético que resultó imposible minimizar energéticamente; sin embargo, los resultados obtenidos para la migración de cationes a través de vacancias creadas son similares en comparación con la migración vía vacancias intrínsecas.

Las figuras 6.11 y 6.12 muestran los perfiles energéticos para un par de migraciones en la dirección $[010]$. Nótese que la forma de las curvas y la energía de activación son

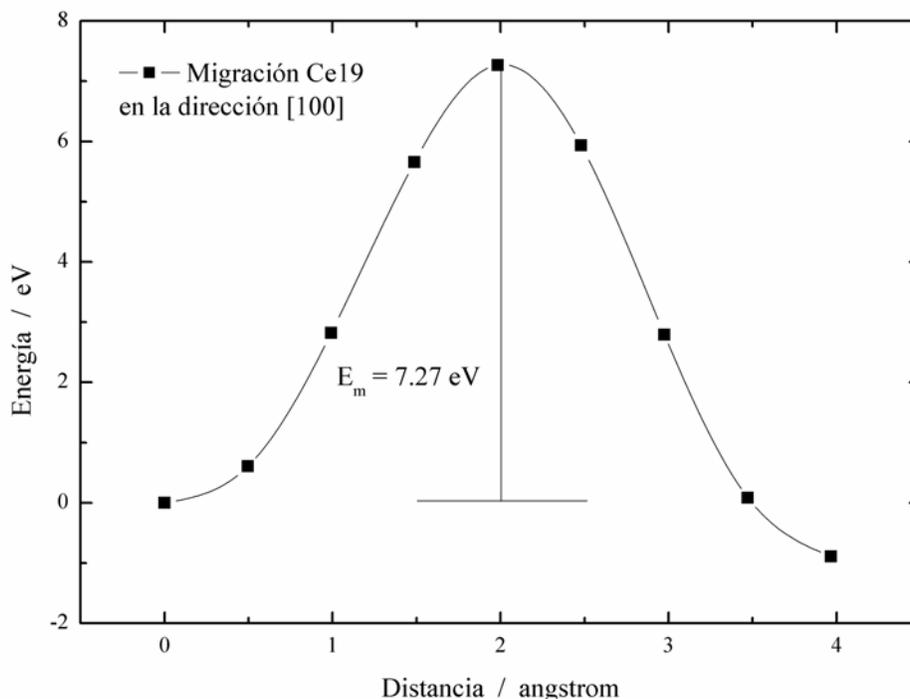


Figura 6.9: Perfil energético de la migración de cerio cuando se desplaza hacia un sitio vacante en la red cristalina. Ruta Ce I.

muy similares en los cuatro gráficos presentados. El máximo en la curva de energía de migración se debe a que a esa distancia el ión Ce^{3+} debe atravesar la brecha formada por cuatro átomos de oxígeno descrita en la figura 6.8.

Además de la migración de cationes de cerio en el plano (001) dentro de la estructura cristalina es posible concebir, de manera teórica, la migración de estas especies cargadas hacia el plano delimitado por los índices (002) descrita por la ruta Ce III en la figura 6.7. A partir de los resultados experimentales [16] se sabe que este plano posee ausencia total de iones Ce, aunque también debe ser considerado como posible ruta de conducción.

Con este fin también se realizaron simulaciones de migración de cerio en la dirección [001]. Estas migraciones consistieron en desplazar un átomo de cerio hacia el plano desocupado de cationes *A* en la estructura cristalina.

Las figuras 6.13 y 6.14 muestran los perfiles energéticos para un par de migraciones en la dirección [001]. La energía que deben superar los iones para estas migraciones es de 10.5 eV como mínimo, un valor significativamente mayor comparado con las anteriores trayectorias; en consecuencia, la migración más favorable, energéticamente, para los cationes cerio, es en las direcciones [100] y [010] y menos favorable en la dirección [001].

De los gráficos de perfiles energéticos para la migración en la dirección [001] se

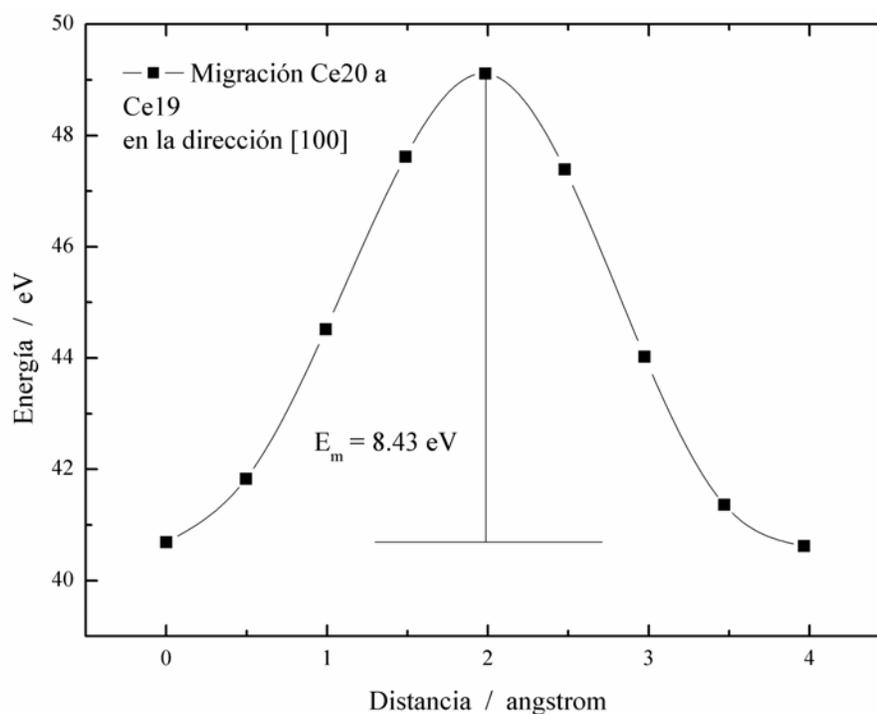


Figura 6.10: Perfil energético de la migración de cerio hacia un sitio ocupado en la red cristalina. Ruta Ce I.

aprecia que en ambos casos el estado final posee mayor energía que el estado inicial, esto implica que el plano (002) es de alta energía para los iones Ce^{3+} y de ahí la razón de que esté desocupado en su totalidad. En 1995, Abakumov y colaboradores mencionaron una diferencia energética significativa para la estructura de la familia de perovskitas LnNb_3O_9 ; a partir de sus estudios señalaron que la estructura más estable era aquella que tenía ausencia total de Ln en el plano (002) [16]; los resultados expuestos aquí son congruentes con los reportados por este grupo de trabajo.

6.3.2. Migración de oxígeno

Los otros posibles portadores de carga en el sistema son los defectos de oxígeno. A diferencia de los iones Ce^{3+} , los iones O^{2-} poseen, para este caso, cinco diferentes rutas de migración, cada una de ellas se realiza desplazando a un ión a lo largo de la arista de los octaedros que se definen dentro de la estructura cristalina. De acuerdo con la figura 6.7 estas rutas son:

1. Ruta O I: de O1 a O2

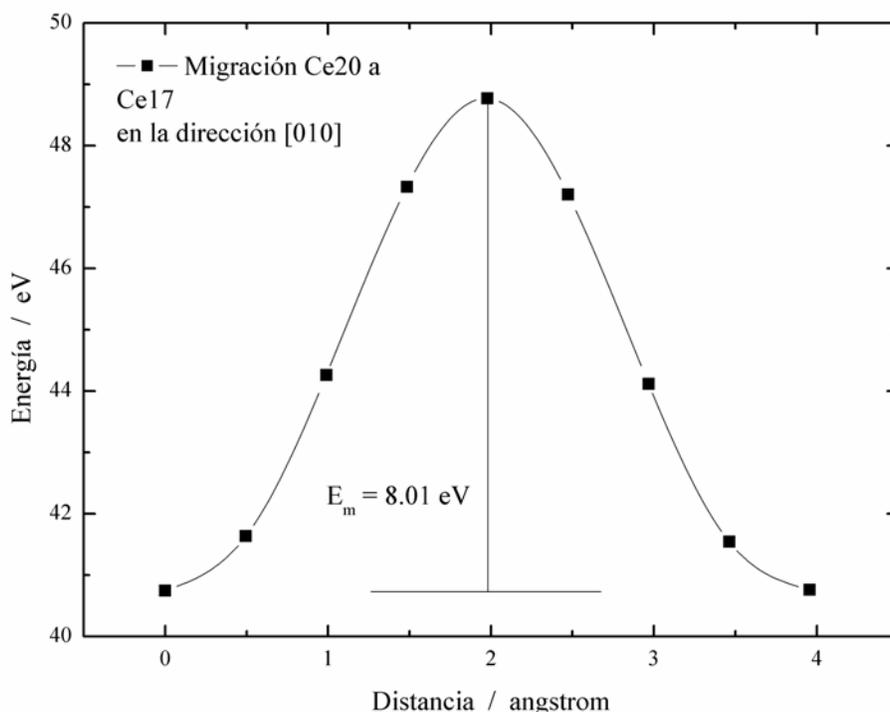


Figura 6.11: Perfil energético para la migración de cerio en la dirección [010]. Ruta Ce II.

2. Ruta O II: de O1 a O3
3. Ruta O III: de O1a O4
4. Ruta O IV: de O2 a O3
5. Ruta O V: de O2 a O4

El número de posibles rutas de migración para el átomo de oxígeno se debe en gran medida a la distorsión que presentan los octaedros en la red cristalina. Por esta razón es que pueden distinguirse 4 oxígenos cristalográficamente diferentes entre sí. Durante el transporte eléctrico de oxígeno en una perovskita ideal, el anión debe cruzar el hueco formado por dos cationes *A* y un catión *B*, el tamaño de este hueco (llamado radio crítico) define la posibilidad de que dicho compuesto sea o no un candidato para presentar conductividad de oxígeno e incluso es posible diseñar conductores de este ión considerando esta premisa, como lo describe M. Mogensen y colaboradores [61]. En la estructura del sistema de estudio, la brecha que describen los cationes de Ce y Nb y que debe cruzar el ion oxígeno se ilustra en la figura 6.15.

Dada la naturaleza del octaedro, la ruta a seguir para el oxígeno es una línea recta, sin

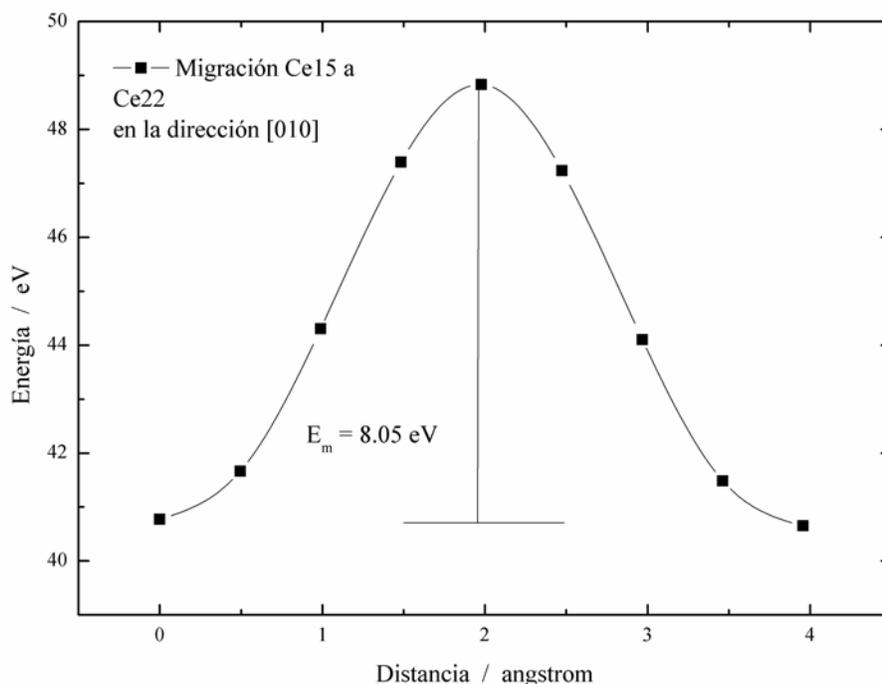


Figura 6.12: Perfil energético por la migración de cerio en la dirección [010]. Ruta Ce II.

embargo esta trayectoria implica que la longitud de enlace Nb—O será más corta en la mitad de la arista, proceso que no necesariamente puede ser de mínima energía debido al traslape de las nubes electrónicas modeladas con los potenciales de Buckingham, esto se representa en la figura 6.16. Un átomo a la mitad de la arista podría aumentar significativamente la energía del proceso de migración, por tal motivo se plantea una ruta alternativa: una trayectoria curva en la cual se mantiene constante la distancia de enlace Nb—O; dicha trayectoria ha sido usada satisfactoriamente en cálculos de migración de iones oxígeno en el compuesto con estructura de perovskita compleja de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ [57]. La figura 6.16 esquematiza las diferencias entre ambas trayectorias.

Para determinar la trayectoria adecuada de migración de átomos de oxígeno se procedió a calcular el perfil energético en una trayectoria recta (figura 6.16, izquierda) y después, situando al átomo al centro de la trayectoria recta, se calculó la energía de ese punto como función de su distancia al átomo de Nb; de esta manera fue posible obtener información acerca del tipo de trayectoria que está tomando el átomo de oxígeno durante las migraciones en el compuesto.

En la figura 6.17 se muestran tanto el gráfico de perfil energético para la migración del O1 al O2 (arriba) como la gráfica de energía de activación como función de la distancia al átomo de Nb (abajo).

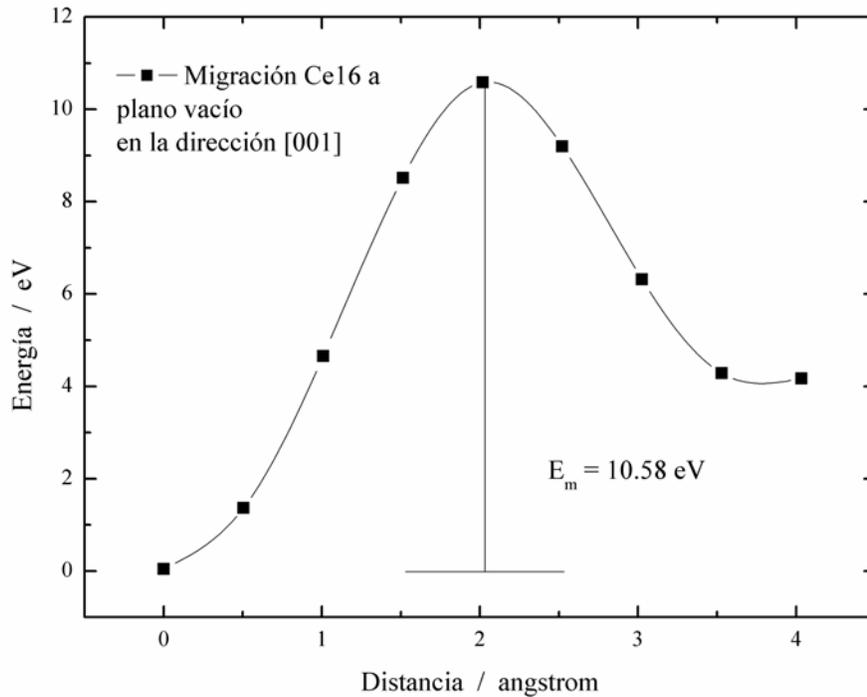


Figura 6.13: Perfil energético para la migración de un átomo de Ce hacia el plano vacante. Ruta Ce III.

En ésta se aprecia que la energía de migración para la ruta en línea recta es un poco mayor que 2 eV, pero disminuye ligeramente conforme aumenta la distancia Nb—O. Como la energía mínima para la migración de oxígeno está fuera de la ruta lineal, entonces la migración más favorable sigue una trayectoria curva cuyo punto medio se encuentra a 1.46 Å del átomo de niobio. Esta distancia es mucho menor que la distancia promedio del enlace O—Nb (1.95 Å) y probablemente se deba a la fuerte atracción que sufre el átomo de oxígeno por el átomo de Nb.

En la figura 6.18 (parte superior) se muestra el perfil energético para la migración de oxígeno de la posición O1 a la posición O3. A diferencia de la trayectoria anterior, la barrera energética asociada a esta migración es mucho menor, tan solo de 0.8 eV. Además el valor mínimo en la energía de migración corresponde con una trayectoria recta sobre la arista del octaedro (señalada con la línea punteada en el gráfico 6.18 (abajo)), esto puede deberse a que el gran volumen de los iones cerio fuerza a que la ruta del átomo de oxígeno sea más cercana al átomo de Nb. Si se mueve el ión del centro de la brecha se eleva la energía del defecto por efecto de repulsión entre las nubes electrónicas y/o entre los núcleos.

En la figura 6.18 la energía de migración está determinada por la barrera energética

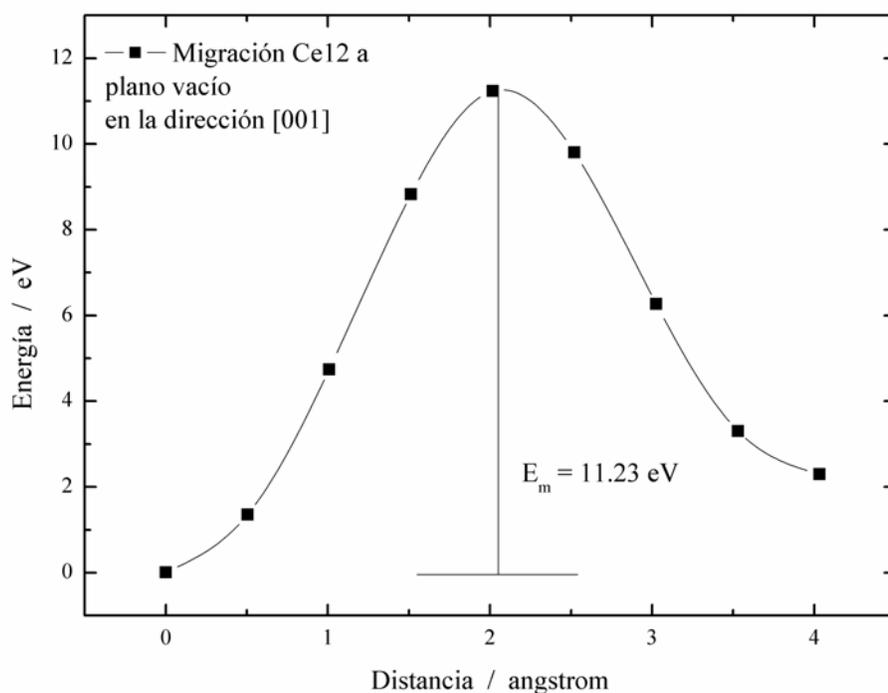


Figura 6.14: Perfil energético de la migración de átomo de cerio hacia el plano desocupado. Ruta Ce III.

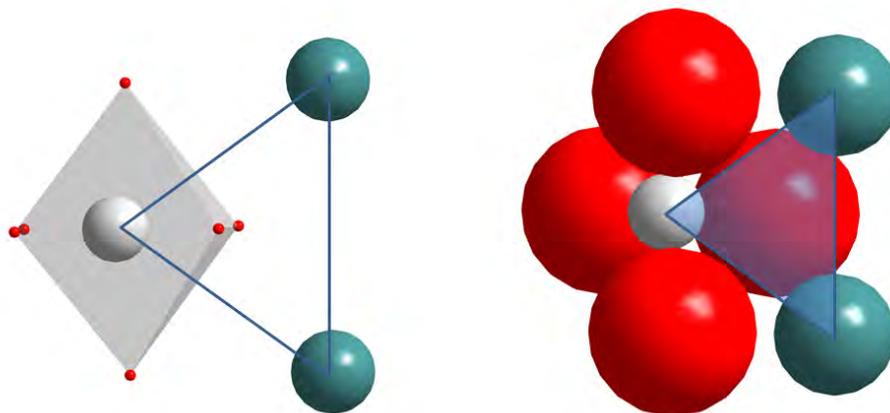


Figura 6.15: Hueco definido por los átomos de Ce y Nb por el cual debe cruzar el ión O^{2-} durante la migración. A la derecha se encuentra esquematizado el mismo hueco pero los átomos se han representado con un tamaño proporcional a sus radios iónicos.

que debe vencer el átomo de oxígeno en la posición O3 para llegar a una vacancia de oxígeno ubicada en la posición O1 pues formar ésta última es más favorable energéticamente.

La figura 6.19 muestra el perfil energético de la migración de la posición O1 a la

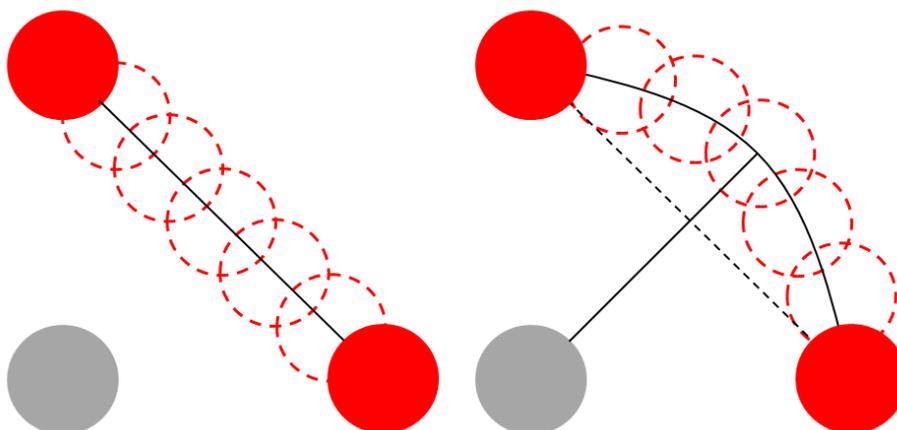


Figura 6.16: Izquierda: migración en línea recta sobre la arista del octaedro. Derecha: migración en trayectoria circular lejos del átomo de Nb.

posición O4. El perfil energético de la gráfica de migración de iones muestra una curva de pronunciada simetría respecto de la migración anterior y es muy similar a la correspondiente para la migración de O1 a O2. De acuerdo con las figuras 6.17 y 6.19, es posible plantear que, mientras los estados inicial y final se parezcan más en energía, la simetría de la curva será mayor.

Por otra parte, la barrera energética para la migración de oxígeno en esta trayectoria es significativamente mayor respecto de las tres anteriores, siendo ésta ligeramente superior a los 3 eV en la trayectoria recta; sin embargo, conforme la trayectoria cambia de recta a curva, la energía de migración disminuye drásticamente hasta una menor de 2.6 eV a 1.77 Å de distancia del átomo de Nb. Esta curvatura es mayor que la de la ruta de O1 a O3 (que es de 1.46 Å) e incluso es más parecida a la distancia de enlace O—Nb que es de 1.85 Å.

Para esta trayectoria puede suponerse que el átomo de oxígeno literalmente gira alrededor del átomo de Nb durante su migración. En la figura 6.7 se aprecia que en la migración de la posición O1 a la posición O4 no existen iones Ce que formen la brecha de los cationes mencionada anteriormente; como el átomo de oxígeno permanece siempre unido al átomo de Nb durante la migración, el único movimiento posible es la trayectoria curva, pues no existen iones Ce que lo impidan estéricamente.

La figura 6.20 muestra el perfil energético de la migración de oxígeno de la posición O2 a la posición O4, se menciona ésta antes, pues, el comportamiento es muy similar al observado en la migración de la posición O1 a la O4.

Adicionalmente a la mencionada similitud, las energías de activación son muy pa-

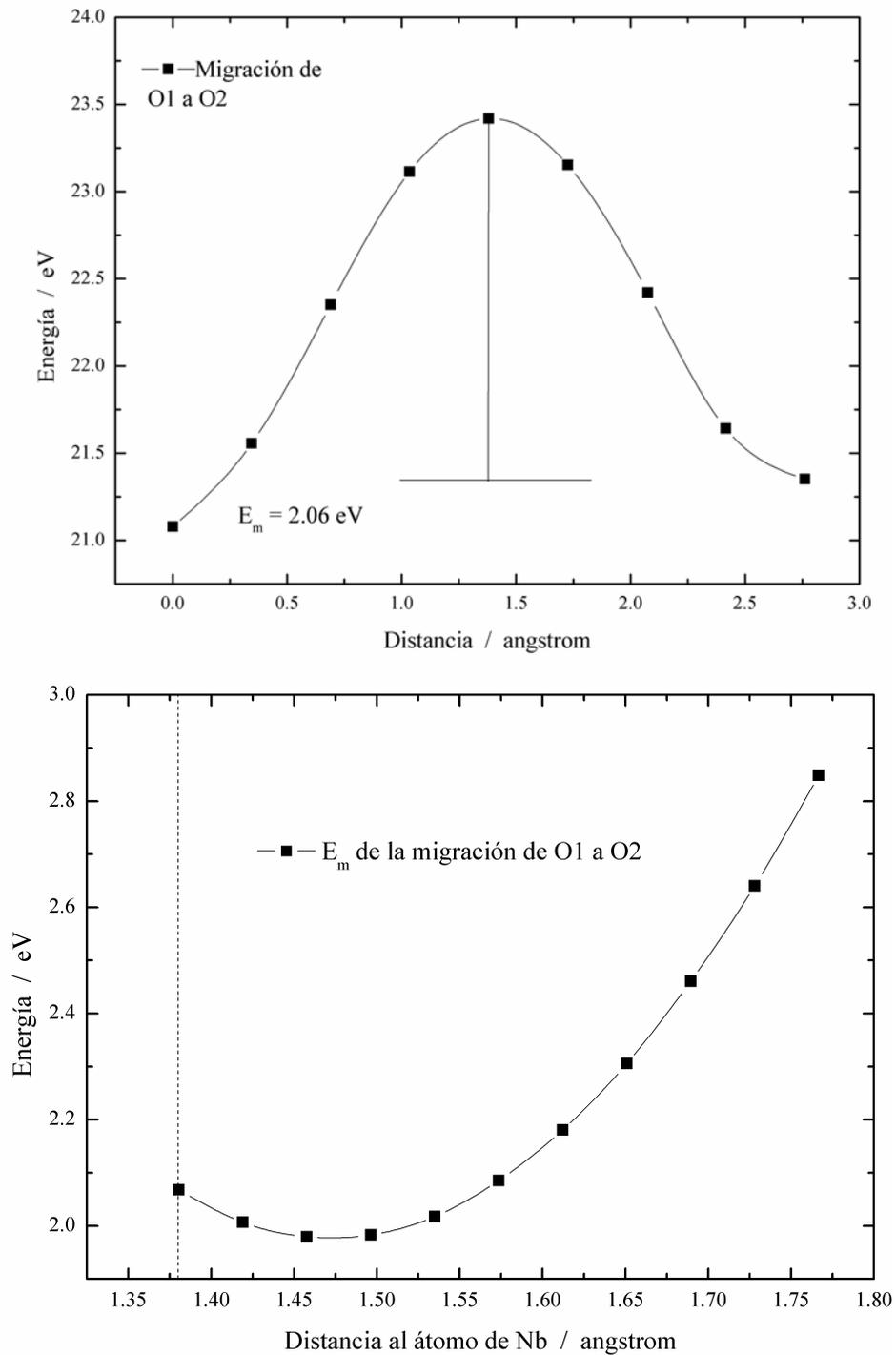


Figura 6.17: Arriba: Migración de oxígeno de posición O1 a O2. Abajo: Energía de activación en función de la distancia al átomo de Nb, la línea punteada hace referencia a la energía correspondiente a la trayectoria lineal.

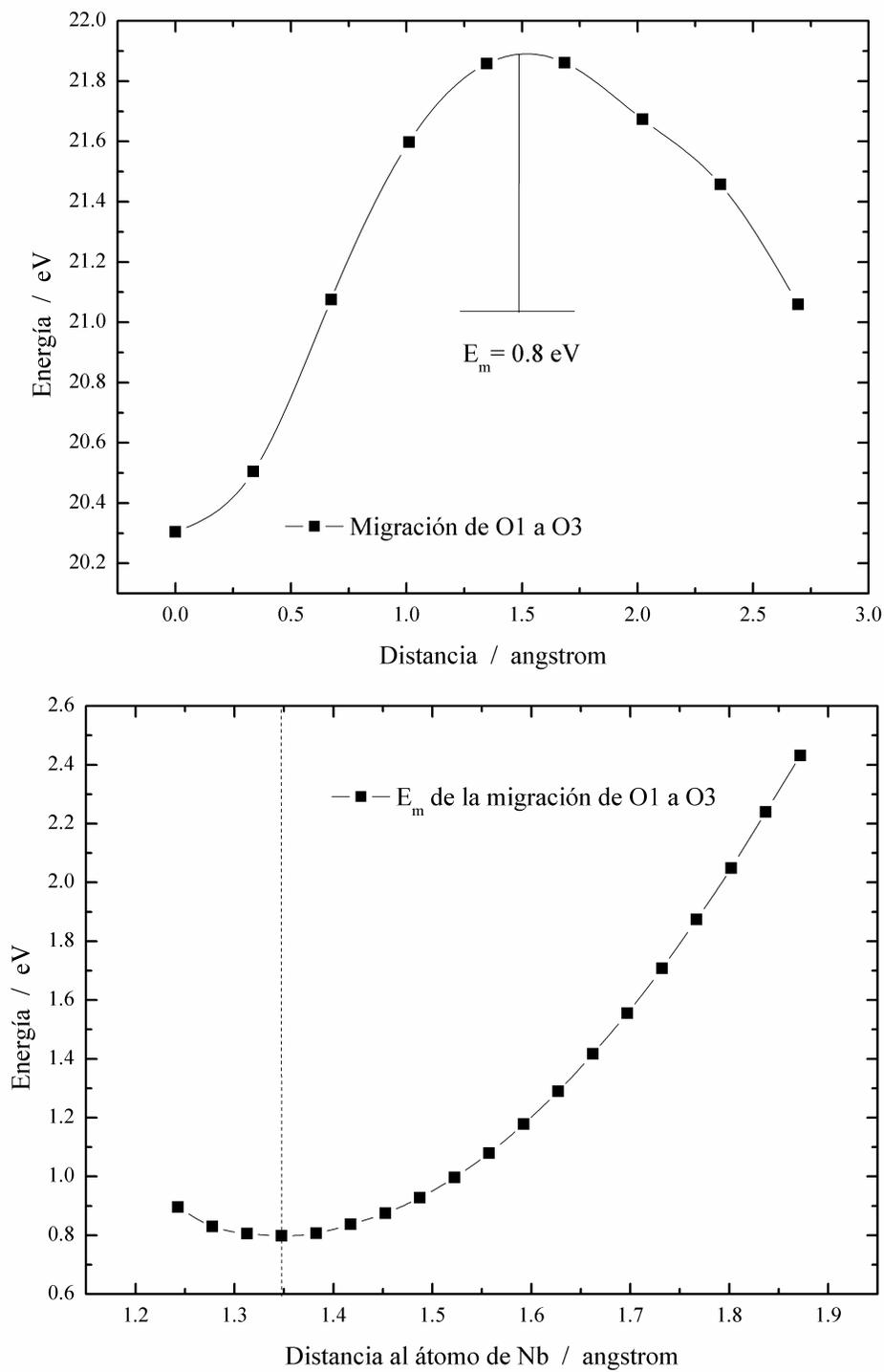


Figura 6.18: Arriba: Perfil energético de la migración de O1 a O3. Abajo: Energía de activación en función de la distancia O-Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.

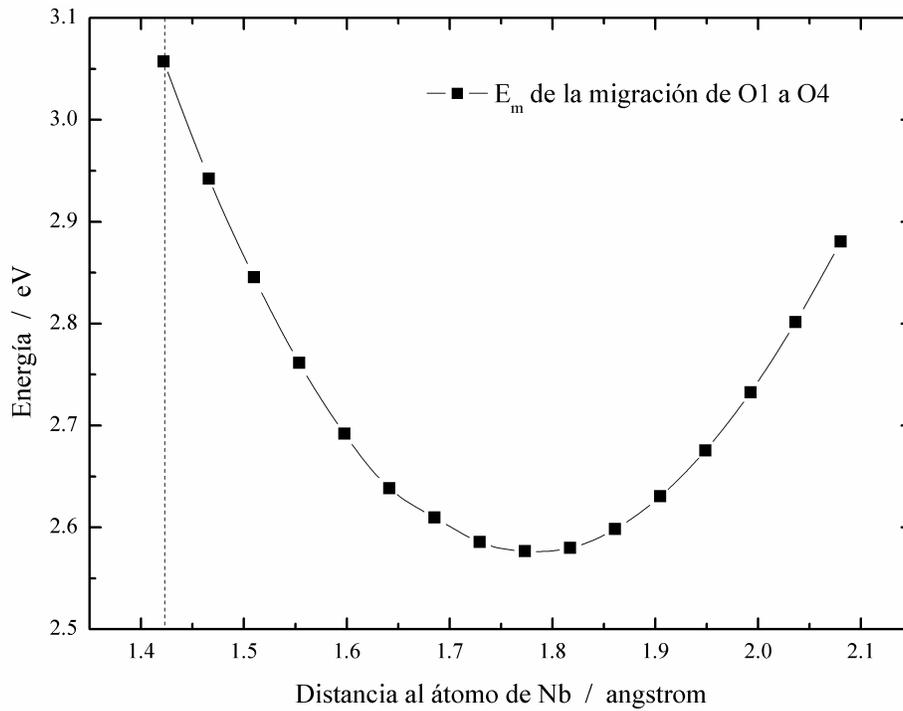
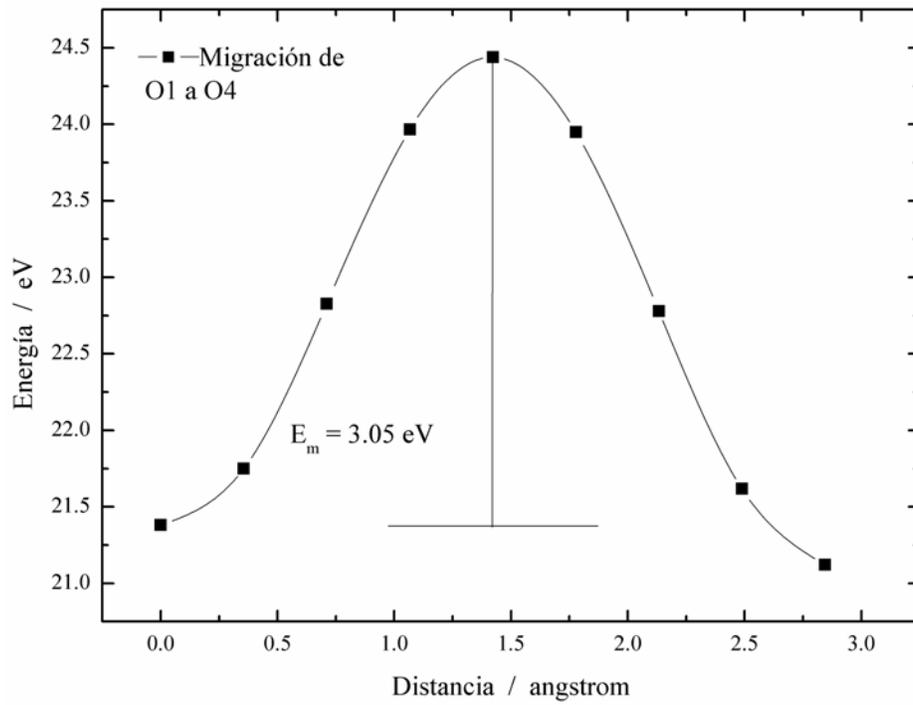


Figura 6.19: Arriba: Perfil energético de la migración de O1 a O4. Abajo: Energía de activación como función de la distancia de Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.

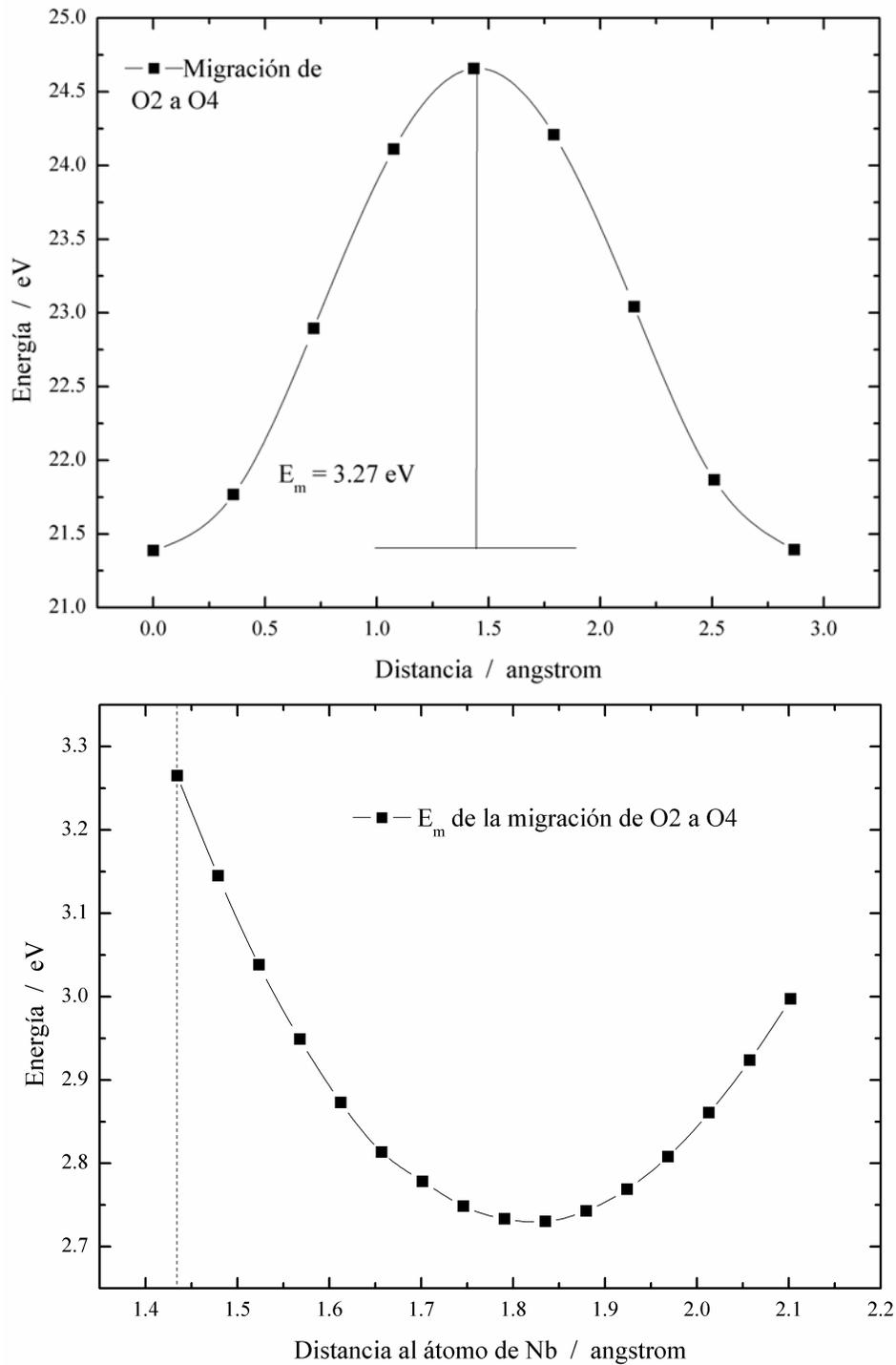


Figura 6.20: Arriba: perfil energético para la migración de O2 a O4. Abajo: energía de activación en función de la distancia al átomo de Nb. La línea punteada señala la distancia de la trayectoria lineal.

recidas y mayores a 3 eV. De igual manera, la energía de activación para la migración del ión se hace mínima conforme la curvatura se hace mayor y alcanza su menor valor cuando la distancia O—Nb es cercana a los 1.84 Å, donde adquiere un valor de 2.73 eV. Los argumentos para este comportamiento son los mismos que fueron expuestos para la migración de la posición O1 a O4.

La última trayectoria por analizar se describe en la figura 6.21, en este gráfico se aprecia la migración de oxígeno de la posición O2 a la posición O3. El aspecto más destacable es que aquí se presenta la menor energía de activación para la migración de oxígeno en toda la red cristalina del compuesto estudiado: 0.58 eV.

También se aprecia que la trayectoria que sigue esta migración es una línea recta, de manera similar a la que se propone y explica para la migración de O1 a O3, donde los efectos estéricos de los cationes de cerio provocaban esta trayectoria.

Hasta este punto se han expuesto los resultados más representativos de la determinación energética de la migración de iones en la estructura de CeNb₃O₉. De éstos se concluye que las migraciones más favorables son las de oxígeno y en particular las asociadas a las posiciones cristalográficas de los oxígenos O1 y O2 cuando migran hacia la posición O3. Combinando estos movimientos puede plantearse que el mecanismo de conducción ocurre en dos dimensiones y que se lleva a cabo por vacancias de oxígeno en el plano donde existe una ocupación de 2/3 de átomos de cerio.

En este capítulo sólo se abordó el cálculo de la energía de migración de iones en la estructura cristalina del compuesto, empero, los resultados experimentales siempre muestran la energía de activación para el proceso de conducción eléctrica. No es posible considerar a las energías de migración como energías de activación, pues en ésta última el campo eléctrico juega un papel crucial en el movimiento de los iones, sin embargo es coherente obtener energías de migración superiores a las energías de activación pues el campo eléctrico reduce la barrera energética en el transporte eléctrico, como se muestra en el apéndice B.

Cuando se introduce un potencial eléctrico en el cristal la energía de migración se ve disminuida por un término proporcional al campo eléctrico aplicado [46] como lo establece la ecuación 6.10, y ésta sí es posible asociarla con la energía de activación. En el apéndice B se encuentra una descripción detallada de la conductividad y su relación con la energía de migración.

$$E_a \approx E_m - \frac{q_i a V}{2} \quad (6.10)$$

En la ecuación anterior q_i representa la carga del ión, a la distancia de migración y

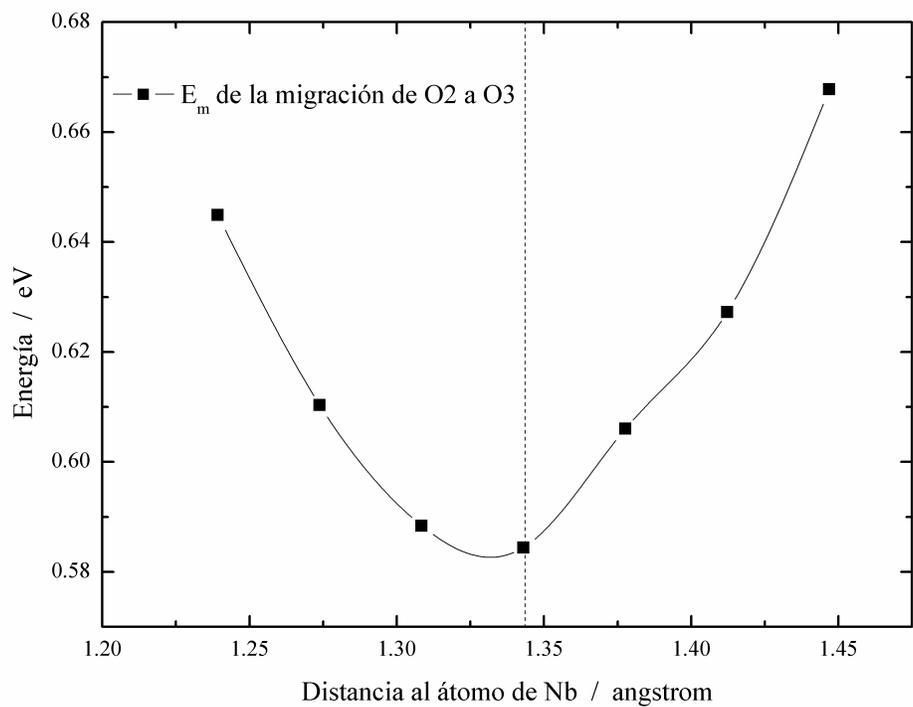
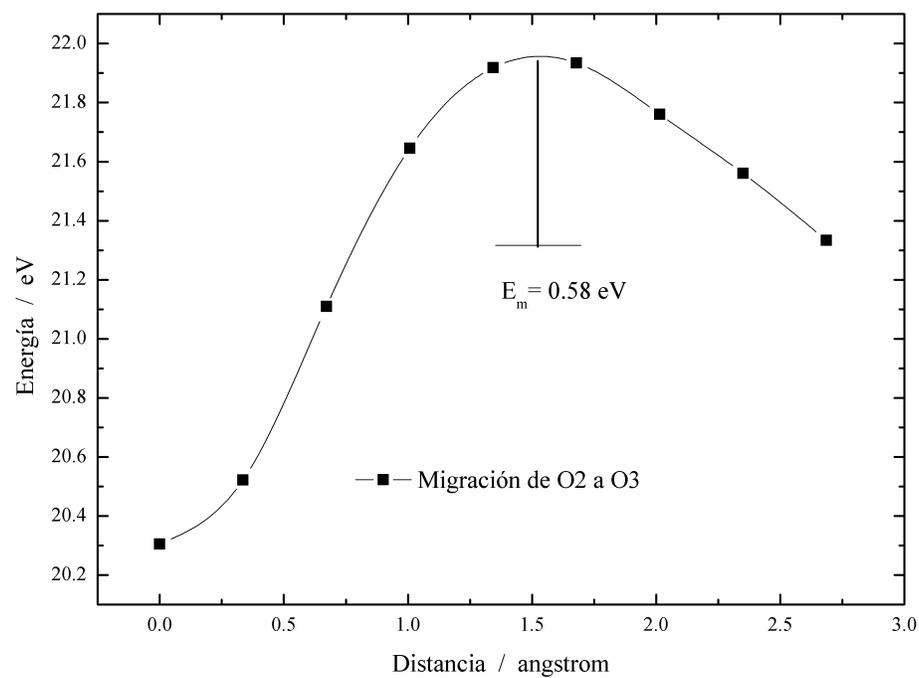


Figura 6.21: Arriba: perfil energético de la migración de O2 a O3. Abajo: energía de migración en función de la distancia al átomo de Nb; la línea punteada señala la posición de la trayectoria recta.

V el campo eléctrico aplicado. También parece que la brecha formada por los cationes no es un obstáculo tan grande comparado con la energía atractiva que se da entre los cationes y los aniones durante su migración, se concluye esto pues cuantos menos cationes estén alrededor del oxígeno la energía de activación para la migración de éste es mayor tal como se aprecia en la tabla 6.10.

Número de cationes que forman la brecha	E_m promedio (eV)
3	0.7
2	1.98
1	2.67

Cuadro 6.10: Energías de migración de oxígeno y su relación con la brecha formada por cationes en la perovskita.

Estos valores se muestran graficados en la figura 6.22 donde se aprecia un considerable decremento de la energía de activación cuasi-lineal, considerando las limitaciones del gráfico. Dicho comportamiento puede ser consecuencia de la interacción atractiva entre los cationes de la brecha y el anión de oxígeno; cuantos más cationes formen la brecha la atracción con el anión será mayor y la energía eléctrica estabilizaría en cierta manera la repulsión de origen estérico.

Otro análisis que resulta interesante destacar es el comportamiento de la energía de activación como función la longitud de la ruta. En la tabla 6.11 se listan los datos de distancia y energías de migración correspondientes a cada ruta calculada para los átomos de oxígeno.

Ruta	Distancia (Å)	E_m (eV)
O1 a O2	2.7607	1.98
O1 a O3	2.6952	0.8
O1 a O4	2.8440	2.58
O2 a O3	2.6859	0.58
O2 a O4	2.8686	2.73

Cuadro 6.11: Distancias de migración y las correspondientes energías de migración.

Un gráfico de energías de migración como función de la distancia de migración es presentado en la figura 6.23. La tendencia indica que la energía de migración aumenta como una función de la distancia de migración de iones oxígeno. Con base a este gráfico es posible predecir que la migración de iones es más favorable entre sitios de primeros vecinos y que alguna migración hacia sitios de la segunda esfera de aniones concluirá con una gran barrera energética para el proceso de migración.

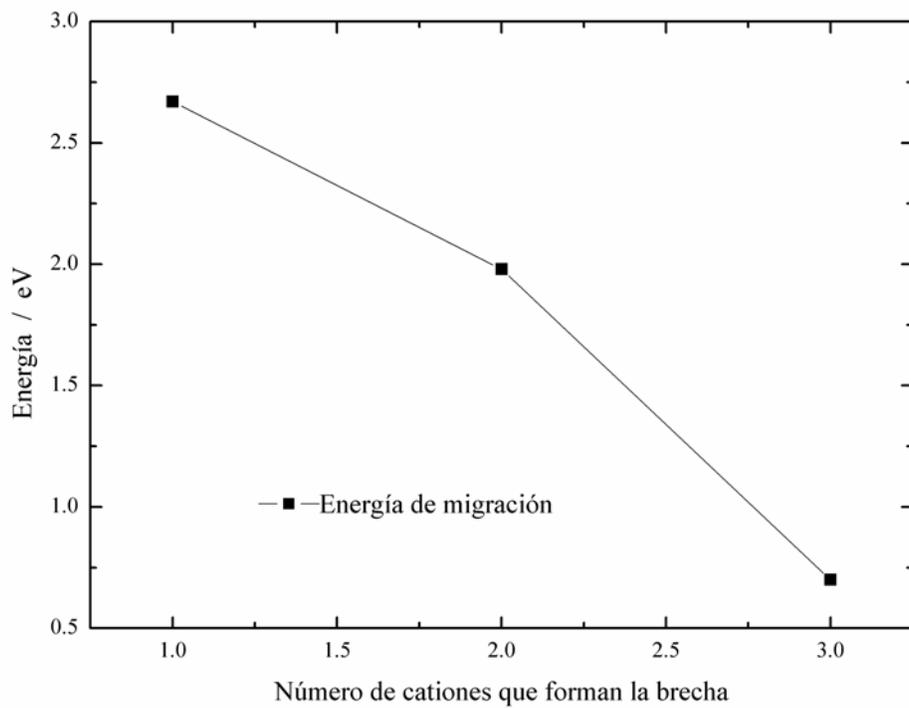


Figura 6.22: La energía de migración de oxígeno es mínima cuando existe la brecha formada por tres cationes.

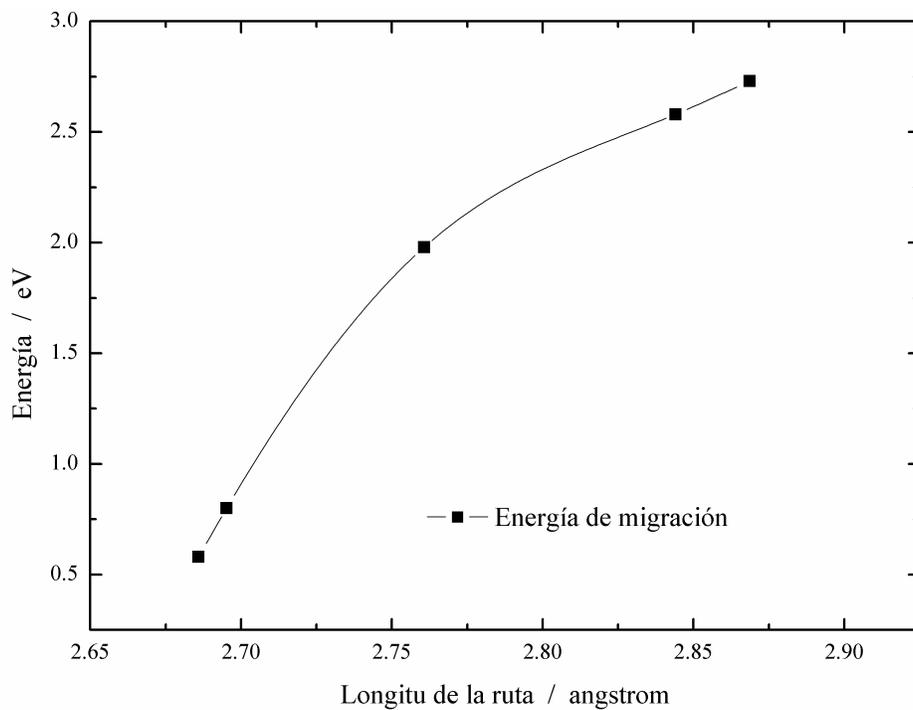


Figura 6.23: Energía de migración como función de la distancia de la ruta de migración.

Capítulo 7

Conclusiones

Se obtuvo el compuesto CeNb_3O_9 y su patrón de difracción de rayos X muestra la presencia de una sola fase cristalina con estructura tipo *perovskita* o *bronce de niobio* de grupo espacial $Cmmm$. La densidad de las muestras sinterizadas fue del 92%, respecto de la estimación teórica.

Mediante difracción de rayos X en el intervalo de 150 °C a 600 °C, se determinó una transición de fase cristalina (ortorrómbica \rightarrow tetragonal) en el intervalo de 450 °C a 500 °C. Por medio del parámetro de deformación ortorrómbica se estimó que dicha transición ocurre alrededor de 470 °C.

Se determinó la variación del factor de ocupación de cerio a lo largo de los ejes cristalográficos a y b en las fases cristalinas, mostrando que en la celda ortorrómbica existe una mayor ocupación de cerio en alguno de los ejes que disminuye conforme aumenta la temperatura, mientras que el otro, con una menor ocupación, aumenta, hasta que, en el sistema tetragonal, los ejes convergen en la magnitud de su factor de ocupación. Este comportamiento sugiere un ordenamiento de cationes a baja temperatura ($T < 470$ °C) y un desorden de los mismos a altas temperaturas ($T > 470$ °C).

La conductividad eléctrica del compuesto determinada en el intervalo de 25 °C a 1000 °C permite distinguir tres zonas de conductividad: a) A temperaturas mayores de 800 °C se observa un proceso de conducción con E_a de 0.78 eV, al que se asocia con una conducción electrónica del tipo p o n , dependiendo del carácter oxidante o reductor de la atmósfera; b) en el intervalo de 800 °C a 300 °C y de 200 °C a 25 °C se aprecia un transporte eléctrico con E_a de 0.39 eV. El comportamiento de la conductividad de CeNb_3O_9 en estos intervalos permite suponer que en el caso de los portadores de carga, estos son iones de oxígeno que se desplazan a través de vacancias producidas por una reducción en el compuesto; c) En el intervalo de 300 °C a 200 °C se distingue

un proceso de conducción con E_a de 0.12 eV (considerando el modelo de conducción electrónica), éste, se cree, es responsabilidad del movimiento de electrones a través de la red cristalina.

Los cálculos atomísticos de la energía involucrada en los procesos de formación de defectos Schottky y Frenkel en la red cristalina, permiten establecer que los defectos tipo Schottky, donde se involucran sólo la formación de vacancias de cerio y oxígeno, resultan más favorables energéticamente.

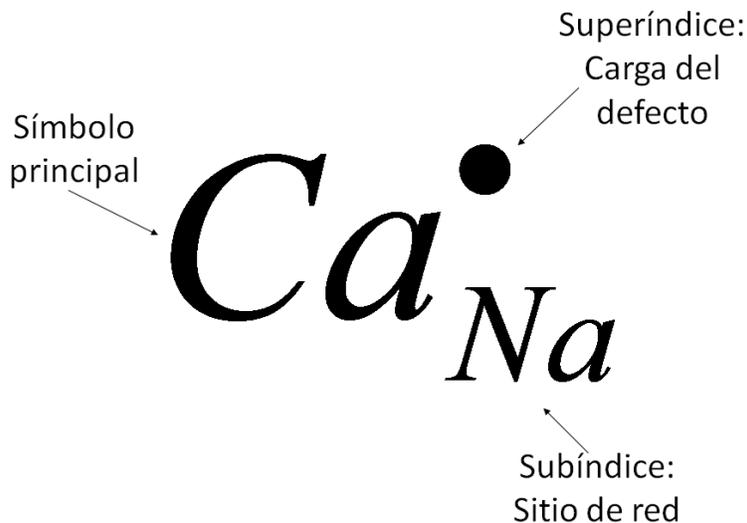
Mediante el cálculo de las energías asociadas con la migración a través de cada una de las tres rutas posibles de los iones Ce^{3+} , la migración en el plano (001) es energéticamente más favorecida respecto a la migración hacia el plano desocupado (002), sin embargo, las E_m (~ 7.2 eV para el plano (001) y 10.58 eV hacia el plano (002) son muy grandes en comparación con las E_a determinadas experimentalmente.

Se calcularon las energías de migración para 5 diferentes rutas de migración en los iones O^{2-} . La menor de las E_m calculadas fue de 0.58 eV, este valor, comparado con la E_a de 0.39 eV (en el intervalo de 300-800° C), sugiere considerar que el movimiento de iones oxígeno a través de la red cristalina es el responsable de las propiedades eléctricas del compuesto de estudio.

Apéndice A

Notación de Kröger-Vink para defectos en sólidos cristalinos

Se trata de una notación estándar usada para la descripción de defectos en compuestos iónicos [62]; tres son las características de un defecto que pueden ser especificadas por ésta notación:



- El símbolo principal indica el átomo que actualmente ocupa el sitio en la red cristalina; para denotar vacancias se usa la letra V , para evitar confusiones con el elemento vanadio en ocasiones se usa el símbolo \square .

- El subíndice revela el sitio en la red cristalina que ocupa el defecto, muestra el elemento que generalmente ocupa ese sitio o en el caso de un defecto intersticial se denota con la letra i .
- El superíndice muestra la carga del defecto relativa a la red cristalina perfecta. La carga positiva se denota por el símbolo $\{\bullet\}$, la carga negativa una comilla $\{'\}$ y un sitio neutro se denota por la letra $\{x\}$ [4].

Por ejemplo, la ecuación que representa la formación de defectos tipo Frenkel en una red de AgCl es:



Como estos defectos son formados a partir de la celda ideal en muchas ocasiones resulta más cómodo escribir “null” o “0” (cero) -en casos muy particulares suele ocuparse el término “nil”- para representar la celda ideal, de tal forma que puede representarse la formación de un excitón (par electrón-hueco) como se muestra en la siguiente ecuación:



De la misma manera puede escribirse la reacción de formación de defectos tipo Schottky para el compuesto estudiado en este trabajo como se muestra en la siguiente ecuación:



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

- El número de sitios de cationes y aniones debe conservar la proporción estequiométrica del compuesto.
- La cantidad de átomos debe ser la misma en ambos lados de la ecuación.
- La red debe conservar el principio de electroneutralidad.

Apéndice B

Conductividad eléctrica y transporte de masa

Cuando se aborda el tema de la conductividad eléctrica en un sólido cristalino también se necesita exponer el transporte de masa en dicho proceso, pues la suma del movimiento de carga y masa (*verbi gratia* iones) suministra las propiedades eléctricas de dicho sólido. Por tal motivo se inicia éste apéndice con una descripción del transporte de masa para después relacionarlo con la conductividad eléctrica.

B.1. Primera ley de Fick

Si se considera la transferencia de masa a través de cualquier medio, invariablemente debemos recurrir a la primera ley de Fick para todos los casos donde el flujo no depende del tiempo [63]. Ésta se presenta en la ecuación B.1 y establece que el flujo de masa (J_i) es el inverso aditivo del producto de la constante de difusión (D_i) con el gradiente de concentración a lo largo de la dirección de difusión (dc_i/dx).

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{B.1})$$

Cuando la difusión ha llegado a un estado estacionario, la solución a la primera ley de Fick se presenta en la ecuación B.2, donde las condiciones iniciales y finales son evaluadas para obtener el intervalo de difusión (l) y la diferencia de concentración.

$$J = -D \frac{(c_0 - c_f)}{l} \quad (\text{B.2})$$

La migración de átomos de un sitio a otro puede compararse como la difusión de éstos a través de una distancia a (figura B.1), 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

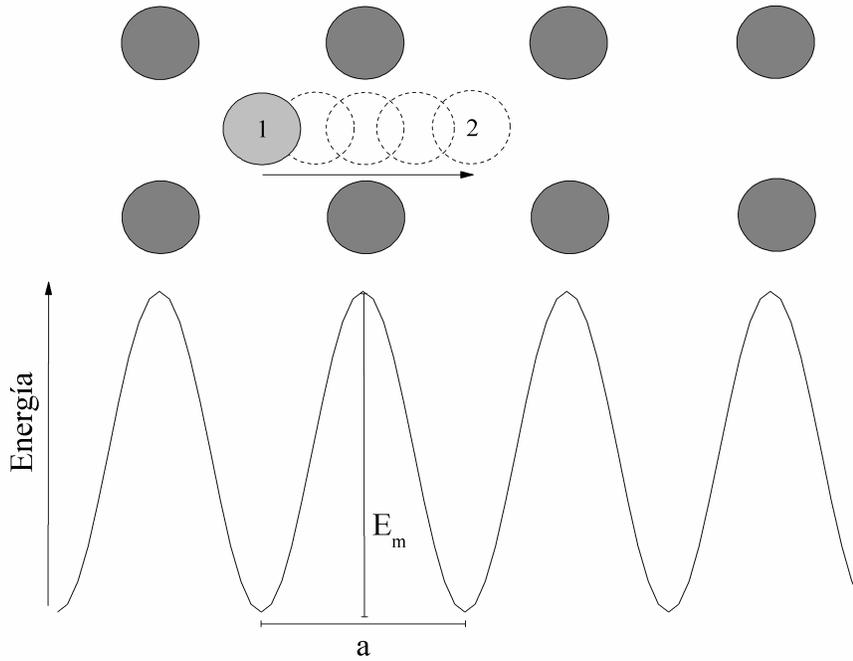


Figura B.1: Migración intersticial de un átomo y su perfil energético durante su trayectoria.

(ecuación B.3).

$$J = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1} \quad (\text{B.3})$$

El flujo de átomos en cualquier sentido está definido por el producto de la cantidad de átomos en su sitio (n_i) y la probabilidad de realizar una migración hacia otro sitio ($\Gamma_{i \rightarrow j}$). Entonces el flujo neto se puede reescribir como se indica en la ecuación B.4.

$$J = n_1 \Gamma_{1 \rightarrow 2} - n_2 \Gamma_{2 \rightarrow 1} \quad (\text{B.4})$$

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 ($n_i = a c_i$, considerando sólo una dimensión), de tal forma que el flujo de átomos está dado por la ecuación B.5.

$$J = a \Gamma (c_1 - c_2) \quad (\text{B.5})$$

Al multiplicar por a/a a la ecuación anterior obtenemos una semejante a B.2, de

donde se infiere que el coeficiente de difusión está determinado por la probabilidad de saltos y la distancia entre ellos como lo presenta la ecuación B.6.

$$D = a^2\Gamma \quad (\text{B.6})$$

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 ión cambie de un estado de mínima energía a otro sitio con energía similar (p), de acuerdo con la termodinámica estadística esta probabilidad obedece a una distribución del tipo Maxwell-Boltzmann donde la energía de migración (E_m) es la altura de la barrera energética que el átomo debe superar para cambiar de sitio, ésta se ilustra en la figura B.1. La probabilidad de salto se presenta en la ecuación B.7.

$$p = \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{B.7})$$

El segundo término que define la cantidad de migraciones en la red es la frecuencia (ν) 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 [46]. De tal forma que la probabilidad de migración está dada por la expresión B.8.

$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{B.8})$$

La descripción total de la difusión también toma en cuenta la cantidad de rutas por las que se puede desplazar el ión dentro de la red, para ello se introduce una constante (g) en la expresión de difusión, la cual indica el inverso de la cantidad de rutas de migración que puede tener dicho fenómeno (ecuación B.9).

$$D = ga^2\nu \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{B.9})$$

Para fines prácticos, la frecuencia de intentos de salto, la dimensionalidad y la longitud de salto son constantes durante la difusión, por tal motivo es posible agruparlos en una constante llamada D_0 y de esta manera se obtiene el coeficiente de difusión como función de la temperatura (ecuación B.10). Por medio de un gráfico de Arrhenius de la difusión es posible determinar la energía de migración y D_0 .

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{B.10})$$

B.2. Difusión y conductividad: la relación de Nernts-Einstein

La conductividad eléctrica ($\sigma = [\text{S/m}]$) de un material es consecuencia del movimiento de portadores de carga tales como: cationes, aniones o algún defecto electrónico. La conductividad de estas partículas es el producto de su concentración ($c_i = [\text{partículas/m}^3]$), su carga ($q_i = [\text{C}]$) y su movilidad ($\mu_i = [\text{m}^2/\text{Vs}]$) como lo muestra la ecuación B.11.

$$\sigma_i = c_i q_i \mu_i \quad (\text{B.11})$$

La ecuación anterior hace referencia a la conductividad ocasionada por el movimiento de un portador de carga, para expresar la conductividad total en un material es necesario sumar todas las contribuciones de los portadores de carga, de tal forma que la conductividad total es la suma de conductividades individuales (ecuación B.12).

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (\text{B.12})$$

Dado que la conductividad puede ser una propiedad cooperativa del movimiento de muchas especies, se define el número de transporte (t) como la fracción de contribución que posee una especie dada a la conductividad total de un compuesto (ecuación B.13).

$$\sigma = \sigma \left(\sum t_i \right) \ni \sum t_i = 1 \quad (\text{B.13})$$

Durante la conductividad los iones se desplazan de manera similar a como lo hacen los átomos en el fenómeno de difusión descrito anteriormente, por tal motivo los procesos pueden ser descritos con ecuaciones similares; sin embargo, el movimiento de los iones en la conductividad es influenciado por la presencia de un campo eléctrico (V), en consecuencia los iones tienen una dirección de movimiento preferente de acuerdo con su carga y la orientación del campo.

El campo eléctrico disminuye la barrera energética de migración y facilita el transporte de cargas hacia una dirección en particular como se ilustra en la figura B.2. La magnitud con la que el campo eléctrico modifica a es de $q_i a V / 2$ [45]. De tal forma que la energía de activación para la conducción eléctrica es menor que la energía de migración de los iones, como lo muestra la ecuación B.14.

$$E_a = E_m - \frac{q_i a V}{2} \quad (\text{B.14})$$

Se conoce ahora la diferencia entre energía de migración de los átomos y la energía

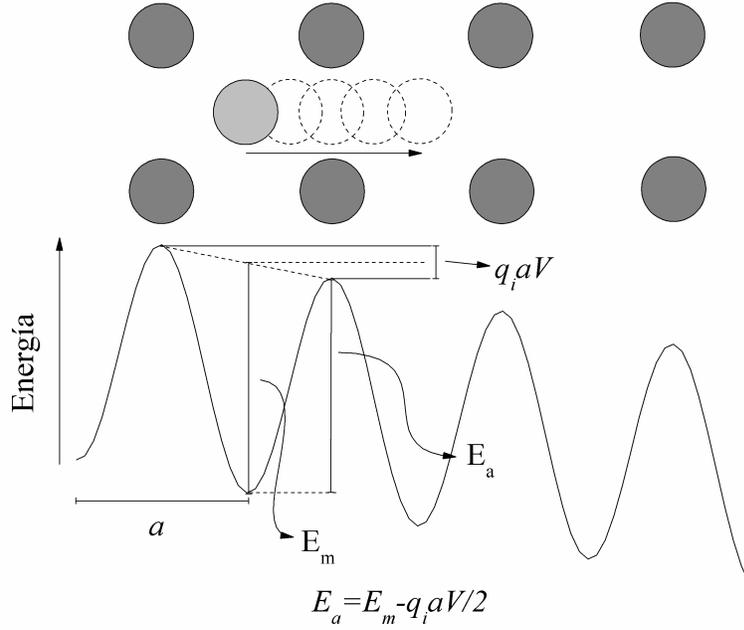


Figura B.2: Perfil energético de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.

de activación para la conducción eléctrica y su relación. Ahora se aborda la ecuación de Nernts-Einstein (ecuación B.15) que relaciona la conductividad eléctrica con la movilidad de los portadores de carga y su coeficiente de difusión.

$$\sigma_i = c_i q_i \mu_i = \frac{q_i^2 c_i D_i}{k_B T} \quad (\text{B.15})$$

Al introducir la ecuación B.10 en la relación anterior se obtiene una entre la conductividad y la temperatura, misma que se muestra en la ecuación B.16. Si se agrupan todas las constantes de la ecuación se obtiene σ_0 .

$$\sigma_i = \frac{q_i^2 c_i D_0}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{B.16})$$

De esta ecuación se deduce que la energía de activación de un proceso de conducción puede ser determinada por medio de un gráfico de Arrhenius de σT . El valor de la energía de activación generalmente se reporta en eV y para ello se usa la constante de Boltzmann, que en dichas unidades tiene un valor de 8.617343×10^{-5} eV/K.

Apéndice C

Datos cristalográficos

En la presente sección se muestran los datos cristalográficos del óxido de cerio (III), del óxido de niobio (V) y de la supercelda 2x2x2 de CeNb₃O₉ usadas en el capítulo de simulaciones atomísticas.

Se debe aclarar que la distribución de los iones Ce en la supercelda fue al azar considerando que las vacancias de cerio permanecieran lo más alejadas posibles entre sí.

C.1. Óxido de cerio (III)

Datos de la fase cristalina:

Fórmula mínima	Ce ₂ O ₃
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	<i>Ia-3</i> (206)
Parámetros de red	$a = 11.41 \text{ \AA}$
Volumen de la celda	1485.45 \AA^3
Z	16

Posiciones atómicas:

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
Ce1	$8b$	1/4	1/4	1/4
Ce2	$24d$	0.9699	0	1/4
O1	$48e$	0.3903	1/4	0.3784

Datos tomados de: Hirosaki N., Ogata S., Kocer C. Journal of Alloys Compd. 351 (2003) 31-34.

C.2. Óxido de niobio (V)

Datos de la fase cristalina:

Fórmula mínima	Nb ₂ O ₅
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C121</i> (5)
Parámetros de red	$a = 5.2193 \text{ \AA}$
	$b = 4.6995 \text{ \AA}$
	$c = 5.9585 \text{ \AA}$
	$\beta = 108.56^\circ$
Volumen de la celda	137.85 \AA^3
Z	2

Posiciones atómicas:

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
Nb1	$4c$	0.2101	0	0.2654
O1	$4c$	0.1590	0.1740	0.9370
O2	$4c$	0.0760	0.6730	0.3060
O3	$2b$	0	0.2180	1/2

Datos tomados de: K. Kato. Acta Cryst. B32 (1976) 764-767.

C.3. Supercelda 2x2x2 de CeNb₃O₉

Datos de la fase cristalina:

Fórmula mínima	CeNb ₃ O ₉
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P1</i> (1)
Parámetros de red	$a = 15.86442 \text{ \AA}$
	$b = 15.828794 \text{ \AA}$
	$c = 16.131950 \text{ \AA}$
Volumen de la celda	4050.9687 \AA^3
Z	64/3

Posiciones atómicas:

Átomo	x/a	y/b	z/c
Ce01	0	0	0
Ce02	0.25	0.25	0
Ce03	0	0.25	0
Ce04	0.5	0	0

Átomo	x/a	y/b	z/c
Ce05	0.5	0.25	0
Ce06	0.75	0	0
Ce07	0	0.5	0
Ce08	0.25	0.75	0
Ce09	0	0.75	0
Ce10	0.5	0.5	0
Ce11	0.5	0.75	0
Ce12	0.75	0.5	0
Ce13	0	0.25	0.5
Ce14	0.25	0	0.5
Ce15	0.5	0	0.5
Ce16	0.75	0.25	0.5
Ce17	0.5	0.25	0.5
Ce18	0	0.75	0.5
Ce19	0.25	0.5	0.5
Ce20	0.5	0.5	0.5
Ce21	0.75	0.75	0.5
Ce22	0.5	0.75	0.5
Nb01	0.125	0.125	0.1326
Nb02	0.375	0.375	0.1326
Nb03	0.125	0.375	0.3674
Nb04	0.375	0.125	0.3674
Nb05	0.375	0.375	0.3674
Nb06	0.125	0.125	0.3674
Nb07	0.375	0.125	0.1326
Nb08	0.125	0.375	0.1326
Nb09	0.625	0.125	0.1326
Nb10	0.875	0.375	0.1326
Nb11	0.625	0.375	0.3674
Nb12	0.875	0.125	0.3674
Nb13	0.875	0.375	0.3674
Nb14	0.625	0.125	0.3674
Nb15	0.875	0.125	0.1326
Nb16	0.625	0.375	0.1326
Nb17	0.125	0.625	0.1326
Nb18	0.375	0.875	0.1326
Nb19	0.125	0.875	0.3674
Nb20	0.375	0.625	0.3674
Nb21	0.375	0.875	0.3674

Átomo	x/a	y/b	z/c
Nb22	0.125	0.625	0.3674
Nb23	0.375	0.625	0.1326
Nb24	0.125	0.875	0.1326
Nb25	0.625	0.625	0.1326
Nb26	0.875	0.875	0.1326
Nb27	0.625	0.875	0.3674
Nb28	0.875	0.625	0.3674
Nb29	0.875	0.875	0.3674
Nb30	0.625	0.625	0.3674
Nb31	0.875	0.625	0.1326
Nb32	0.625	0.875	0.1326
Nb33	0.125	0.125	0.6326
Nb34	0.375	0.375	0.6326
Nb35	0.125	0.375	0.8674
Nb36	0.375	0.125	0.8674
Nb37	0.375	0.375	0.8674
Nb38	0.125	0.125	0.8674
Nb39	0.375	0.125	0.6326
Nb40	0.125	0.375	0.6326
Nb41	0.625	0.125	0.6326
Nb42	0.875	0.375	0.6326
Nb43	0.625	0.375	0.8674
Nb44	0.875	0.125	0.8674
Nb45	0.875	0.375	0.8674
Nb46	0.625	0.125	0.8674
Nb47	0.875	0.125	0.6326
Nb48	0.625	0.375	0.6326
Nb49	0.125	0.625	0.6326
Nb50	0.375	0.875	0.6326
Nb51	0.125	0.875	0.8674
Nb52	0.375	0.625	0.8674
Nb53	0.375	0.875	0.8674
Nb54	0.125	0.625	0.8674
Nb55	0.375	0.625	0.6326
Nb56	0.125	0.875	0.6326
Nb57	0.625	0.625	0.6326
Nb58	0.875	0.875	0.6326
Nb59	0.625	0.875	0.8674
Nb60	0.875	0.625	0.8674

Átomo	x/a	y/b	z/c
Nb61	0.875	0.875	0.8674
Nb62	0.625	0.625	0.8674
Nb63	0.875	0.625	0.6326
Nb64	0.625	0.875	0.6326
O001	0	0.125	0.1184
O002	0.25	0.375	0.1184
O003	0	0.375	0.1184
O004	0.25	0.125	0.1184
O005	0	0.375	0.3816
O006	0.25	0.125	0.3816
O007	0	0.125	0.3816
O008	0.25	0.375	0.3816
O009	0.125	0	0.1168
O010	0.375	0.25	0.1168
O011	0.375	0	0.1168
O012	0.125	0.25	0.1168
O013	0.125	0	0.3832
O014	0.375	0.25	0.3832
O015	0.375	0	0.3832
O016	0.125	0.25	0.3832
O017	0.125	0.125	0
O018	0.375	0.375	0
O019	0.125	0.375	0
O020	0.375	0.125	0
O021	0.125	0.125	0.25
O022	0.375	0.375	0.25
O023	0.125	0.375	0.25
O024	0.375	0.125	0.25
O025	0.5	0.125	0.1184
O026	0.75	0.375	0.1184
O027	0.5	0.375	0.1184
O028	0.75	0.125	0.1184
O029	0.5	0.375	0.3816
O030	0.75	0.125	0.3816
O031	0.5	0.125	0.3816
O032	0.75	0.375	0.3816
O033	0.625	0	0.1168
O034	0.875	0.25	0.1168
O035	0.875	0	0.1168

Átomo	x/a	y/b	z/c
O036	0.625	0.25	0.1168
O037	0.625	0	0.3832
O038	0.875	0.25	0.3832
O039	0.875	0	0.3832
O040	0.625	0.25	0.3832
O041	0.625	0.125	0
O042	0.875	0.375	0
O043	0.625	0.375	0
O044	0.875	0.125	0
O045	0.625	0.125	0.25
O046	0.875	0.375	0.25
O047	0.625	0.375	0.25
O048	0.875	0.125	0.25
O049	0	0.625	0.1184
O050	0.25	0.875	0.1184
O051	0	0.875	0.1184
O052	0.25	0.625	0.1184
O053	0	0.875	0.3816
O054	0.25	0.625	0.3816
O055	0	0.625	0.3816
O056	0.25	0.875	0.3816
O057	0.125	0.5	0.1168
O058	0.375	0.75	0.1168
O059	0.375	0.5	0.1168
O060	0.125	0.75	0.1168
O061	0.125	0.5	0.3832
O062	0.375	0.75	0.3832
O063	0.375	0.5	0.3832
O064	0.125	0.75	0.3832
O065	0.125	0.625	0
O066	0.375	0.875	0
O067	0.125	0.875	0
O068	0.375	0.625	0
O069	0.125	0.625	0.25
O070	0.375	0.875	0.25
O071	0.125	0.875	0.25
O072	0.375	0.625	0.25
O073	0.5	0.625	0.1184
O074	0.75	0.875	0.1184

Átomo	x/a	y/b	z/c
O075	0.5	0.875	0.1184
O076	0.75	0.625	0.1184
O077	0.5	0.875	0.3816
O078	0.75	0.625	0.3816
O079	0.5	0.625	0.3816
O080	0.75	0.875	0.3816
O081	0.625	0.5	0.1168
O082	0.875	0.75	0.1168
O083	0.875	0.5	0.1168
O084	0.625	0.75	0.1168
O085	0.625	0.5	0.3832
O086	0.875	0.75	0.3832
O087	0.875	0.5	0.3832
O088	0.625	0.75	0.3832
O089	0.625	0.625	0
O090	0.875	0.875	0
O091	0.625	0.875	0
O092	0.875	0.625	0
O093	0.625	0.625	0.25
O094	0.875	0.875	0.25
O095	0.625	0.875	0.25
O096	0.875	0.625	0.25
O097	0	0.125	0.6184
O098	0.25	0.375	0.6184
O099	0	0.375	0.6184
O100	0.25	0.125	0.6184
O101	0	0.375	0.8816
O102	0.25	0.125	0.8816
O103	0	0.125	0.8816
O104	0.25	0.375	0.8816
O105	0.125	0	0.6168
O106	0.375	0.25	0.6168
O107	0.375	0	0.6168
O108	0.125	0.25	0.6168
O109	0.125	0	0.8832
O110	0.375	0.25	0.8832
O111	0.375	0	0.8832
O112	0.125	0.25	0.8832
O113	0.125	0.125	0.5

Átomo	x/a	y/b	z/c
O114	0.375	0.375	0.5
O115	0.125	0.375	0.5
O116	0.375	0.125	0.5
O117	0.125	0.125	0.75
O118	0.375	0.375	0.75
O119	0.125	0.375	0.75
O120	0.375	0.125	0.75
O121	0.5	0.125	0.6184
O122	0.75	0.375	0.6184
O123	0.5	0.375	0.6184
O124	0.75	0.125	0.6184
O125	0.5	0.375	0.8816
O126	0.75	0.125	0.8816
O127	0.5	0.125	0.8816
O128	0.75	0.375	0.8816
O129	0.625	0	0.6168
O130	0.875	0.25	0.6168
O131	0.875	0	0.6168
O132	0.625	0.25	0.6168
O133	0.625	0	0.8832
O134	0.875	0.25	0.8832
O135	0.875	0	0.8832
O136	0.625	0.25	0.8832
O137	0.625	0.125	0.5
O138	0.875	0.375	0.5
O139	0.625	0.375	0.5
O140	0.875	0.125	0.5
O141	0.625	0.125	0.75
O142	0.875	0.375	0.75
O143	0.625	0.375	0.75
O144	0.875	0.125	0.75
O145	0	0.625	0.6184
O146	0.25	0.875	0.6184
O147	0	0.875	0.6184
O148	0.25	0.625	0.6184
O149	0	0.875	0.8816
O150	0.25	0.625	0.8816
O151	0	0.625	0.8816
O152	0.25	0.875	0.8816

Átomo	x/a	y/b	z/c
O153	0.125	0.5	0.6168
O154	0.375	0.75	0.6168
O155	0.375	0.5	0.6168
O156	0.125	0.75	0.6168
O157	0.125	0.5	0.8832
O158	0.375	0.75	0.8832
O159	0.375	0.5	0.8832
O160	0.125	0.75	0.8832
O161	0.125	0.625	0.5
O162	0.375	0.875	0.5
O163	0.125	0.875	0.5
O164	0.375	0.625	0.5
O165	0.125	0.625	0.75
O166	0.375	0.875	0.75
O167	0.125	0.875	0.75
O168	0.375	0.625	0.75
O169	0.5	0.625	0.6184
O170	0.75	0.875	0.6184
O171	0.5	0.875	0.6184
O172	0.75	0.625	0.6184
O173	0.5	0.875	0.8816
O174	0.75	0.625	0.8816
O175	0.5	0.625	0.8816
O176	0.75	0.875	0.8816
O177	0.625	0.5	0.6168
O178	0.875	0.75	0.6168
O179	0.875	0.5	0.6168
O180	0.625	0.75	0.6168
O181	0.625	0.5	0.8832
O182	0.875	0.75	0.8832
O183	0.875	0.5	0.8832
O184	0.625	0.75	0.8832
O185	0.625	0.625	0.5
O186	0.875	0.875	0.5
O187	0.625	0.875	0.5
O188	0.875	0.625	0.5
O189	0.625	0.625	0.75
O190	0.875	0.875	0.75
O191	0.625	0.875	0.75

Átomo	x/a	y/b	z/c
O192	0.875	0.625	0.75

Bibliografía

- [1] Gómez García José Francisco. Síntesis, estructura y transporte eléctrico de la perovskita deciente de cationes CeNb_3O_9 , dopada con Mg. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 2008.
- [2] Enrique Ruiz-Trejo, Francisco Gómez-García. *Monatsh Chem.* 140 (2009) 1031-1039.
- [3] J. Rodríguez Carvajal, FULLPROF Versión 4.0, Laboratoire Leon Brillouin CEACNRS, 2006.
- [4] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides. An introduction to their Electronic Structure and Properties.* Oxford University Press, USA, 1992.
- [5] Julian D. Gale, Andrew L. Rohl. *Molecular Simulation.* 29 (2003) 291-341.
- [6] M. Nadeem, M. J. Akhtar, R. Shaheen, M. N. Haque. *J. Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 638-642.
- [7] Gabriele Balducci, M. Saiful Islam, Jan Kaspar, Paolo Fornasiero, Mauro Graziani. *Chem. Mater.* 15 (2003) 3781-3785.
- [8] Gerdjan Busker, Alex Chroneos, Robin W. Grimes. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1553-1559.
- [9] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 (1985) 1149- 1161.
- [10] Timothy S. Bush, Julian D. Gale, C. Richard A. Catlow, Peter D. Battle. *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 831-837.
- [11] Marshall Stoneham, John Harding, Tony Harker. *MRS Bulletin* (1996) 29-35.
- [12] B. G. Dick Jr., A. W. Overhauser. *Phys. Rev.* 112 (1958) 90-103.
- [13] R. K. Stanley, R. C. Morris, W. G. Moulton. *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1903- 1914.

- [14] Roger A. De Souza, Manfred Martin. *Monatsh Chem.* 140 (2009) 1011-1015.
- [15] P. N. Iyer, A. J. Smith. *Acta Cryst.* 23 (1967) 740-746.
- [16] A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov. *Materials Research Bulletin.* 30 (1995) 97-103.
- [17] L. Carrillo, M. E. Villafuerte-Castrejón, G. González, L. E. Sansores, L. Bucio, J. Duque, R. Pomés. *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 3047-3052.
- [18] C. Bridges, J. E. Greedan, J. Barbier. *Acta Cryst.* B56 (2000) 183-188.
- [19] Zhaoming Zhang, Christopher J. Howard, Brendan J. Kennedy, Kevin S. Knight, Qingdi Zhou. *J. Solid Stated Chem.* 180 (2007) 1846-1851.
- [20] Christopher J. Howard, Horold Stokes. *Acta Cryst.* B60 (2004) 674-684.
- [21] Christopher J. Howard, Zhaoming Zhang. *Acta Cryst.* B60 (2004) 249-251.
- [22] A. M. Glazer. *Acta Cryst.* A31 (1975) 756-762.
- [23] A. M. Glazer. *Acta Cryst.* B28 (1972) 3384-3392.
- [24] K. R. Locherer, I. P. Swainson, E. K. H. Salje. *J. Phys. Condesnser Mater.* 11 (1999) 4143-4156.
- [25] B. W. Brown, E. Banks. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 963-966.
- [26] E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5427-5432.
- [27] Carl Grenthe, Margareta Sundberg. *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 412-419.
- [28] C. N. W. Darlington, J. A. Hriljac, K. S. Knight. *Phys. Stat. Sol. (b)* 242 (2005) 854-868.
- [29] Meghan C. Knapp. INVESTIGATION INTO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORDERED PEROVSKITES, LAYERED PEROVSKITES AND DEFECT PYROCHLORES. Doctoral dissertation. Graduate School of The Ohio State University, The Ohio University, 2006.
- [30] K. S. Knight. *Solid State Ionics.* 145 (2001) 275-294.
- [31] Patrick M. Woodward. *Acta Crys.* B53 (1997) 44-66.

- [32] Hans Wondratschek, Ulrich Müller. INTERNATIONAL TABLES for CRYSTALLOGRAPHY. Vol. A1 Symmetry Relations between Space Groups. Kluwer Academic Publishers, USA, 2004.
- [33] Th. Hahn. INTERNATIONAL TABLES for CRYSTALLOGRAPHY. VOL. A Space-group symmetry. 5a. ed. Springer, USA, 2005.
- [34] R. A. Young. The Rietveld Method. Oxford University Press, USA, 1993.
- [35] Brendan J. Kennedy, Christopher J. Howard, Yoshiki Kubota, Kenichi Kato. J. Solid State Chem. 177 (2004) 4552-4556.
- [36] J. E. Huheey. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4a edición. Oxford University Press Harla, México, 1997.
- [37] A. Authier. INTERNATIONAL TABLES for CRYSTALLOGRAPHY. Vol. D Physical properties of crystals. 5a. ed. Kluwer Academic Publishers, USA, 2003.
- [38] Martin T. Dove. Am. Mineralogist 82 (1997) 213-144.
- [39] R. D. Shannon. Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [40] A. M. George, A. N. Virkar. J. Phys. Chem. Solids. 47 (1988) 743-751.
- [41] Emilio Orgaz, Alfonso Huanosta. J. Solid State Chem. 97 (1992) 65-73.
- [42] Alfonso Huanosta, Emilio Orgaz. Solid State Ionics 62 (1993) 69-77.
- [43] A. P. Pivovarova, V. I. Strakhov, V. P. Popov, P. A. Tikhonov. Refractories and Industrial Ceramics. 43 (2002) 43-44.
- [44] S. Ebisu, T. Sogabe, M. Hayashi, S. Nagata. J. Phys. Chem. Sol. 61 (2000) 869-874.
- [45] Richard J. D. Tilley. DEFECTS IN SOLIDS. John Wiley & Sons, USA, 2008.
- [46] Richard J. D. Tilley. Understanding Solids, The Science of Materials. John Wiley & Sons, UK, 2004.
- [47] Barrera Cruz César A. Cambio de fase y conductividad en la solución sólida de CexYx-1Nb3O9. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 2010.
- [48] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Niemas. Principios de Análisis Instrumental. 5a. Ed. Mc.Graw Hill, España, 2001.
- [49] Angela Kruth, John T. S. Irvine. Solid State Ionics 162-163 (2003) 83-91.

- [50] Danniely S. Melo, Érika P. Marinho, Luis E. B. Soledade, Dulce Maria A. Melo, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Iêda Maria García Santos, Antonio G. Sousa. *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 551-556.
- [51] N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1856-1862.
- [52] J. Gale. *Phil. Mag.* B73 (1996) 3.
- [53] Zhaoming Zhang, Christopher J. Howard, Kevin S. Knight, Gregory R. Lummkin. *Acta Cryst.* B62 (2006) 60-67.
- [54] N. F. Mott, M. J. Littleton. *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 485.
- [55] Roger A. De Souza, Joachim Maier. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 740- 748.
- [56] Antoine Georges. *AIP Conf. Proc.* 715 (2004) 3-74.
- [57] Enrique Ruiz-Trejo, Roger A. De Souza. *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1959-1967.
- [58] Hirosaki N., Ogata S., Kocer C. *Journal of Alloys Compd.* 351 (2003) 31-34.
- [59] K. Kato *Acta Cryst.* B32 (1976) 764-767.
- [60] *Handbook of Chemistry and Physics (CRC)*. 73th edition, 1993.
- [61] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen. *Solid State Ionics.* 174 (2004) 279-286.
- [62] Yet-Ming Chiang, Dumbar Birnie III, W. David Kingery. *PHYSICAL CERAMICS. Principles for Ceramic Science and Engineering.* John Wiley & Sons, Inc, USA, 1997.
- [63] Richard A. J. Jones. *Soft Condensed Matter.* Oxford University Press, Great Britain, 2002.