



Estudio teórico del transporte de carga y propiedades mecánicas de materiales basados en óxidos metálicos: ATiO_3 ($\text{A}=\text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+}), Li_2MO_3 , ($\text{M}=\text{Ti}^{4+}$, Si^{4+} , Sn^{4+}), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{13}$, ($\text{B}=\text{Ti}^{4+}$, Sn^{4+})

ENTIDAD EJECUTORA PRINCIPAL: Departamento de Física, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Entidad ejecutora: Department of Chemistry, Leuven, Bélgica

AUTOR PRINCIPAL: Yohandys Alexis Zulueta Leyva

Colaboradores: Yurimiler Leyet Ruiz¹, José Anglada Rivero², Matheus Froeyen³, James Dawson⁴, Fidel Guerrero Zayas⁵, Ronaldo. S. Silva⁶, Juan J. Meléndez⁷

Filiación: ¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Brasil. ²Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, Brasil. ³Department of Pharmaceutics and Pharmacological Sciences, Leuven, Bélgica. ⁴Department of Engineering, University of Cambridge, United Kingdom. ⁵Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, Brasil. ⁶Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Brasil. ⁷Departamento de Física, Universidad de Extremadura y ICCAEx, ABadajoz, España.

RESUMEN

Palabras clave

transporte de carga; propiedades mecánicas; materiales basados en óxidos metálicos

Los mecanismos de incorporación del dopante al titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de estroncio (SrTiO_3) son un aspecto importante para la determinación de las propiedades estructurales y el transporte de masa y carga. Por medio del dopaje con iones trivalentes (RE^{3+}) se pueden mejorar las propiedades antes mencionadas. Este trabajo propone nuevos mecanismos de incorporación para las RE^{3+} , así como el efecto de la distribución del dopante sobre las propiedades estructurales, de formación y migración de defectos puntuales en estas estructuras perovskitas. Se demostró la existencia de estos mecanismos por un estudio combinado utilizando dinámica molecular y mediciones de impedancia compleja por el formalismo del módulo eléctrico imaginario. Por su parte, los materiales con base de litio son de gran importancia en la industria para las baterías de litio y la cubierta autogeneradora de tritio en reactores nucleares. En este contexto se modelaron las propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas y de estabilidad de los compuestos Li_2MO_3 , $\text{M}=\text{Ti}^{4+}$, Si^{4+} , Sn^{4+} ; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\text{B}=\text{Ti}^{4+}$, Sn^{4+} . Como resultado de esta parte de la investigación, se obtuvo un campo de fuerzas transferible para predecir las propiedades fundamentales de estos compuestos, con la ventaja de poder predecir propiedades con un menor costo computacional comparado con otros métodos atomísticos, así como la predicción de la existencia de un nuevo compuesto $\text{Li}_2\text{Sn}_6\text{O}_{13}$ con aplicación potencial en baterías de litio.

Los materiales con base de titanato de bario (BT) poseen muchas aplicaciones industriales atendiendo a sus propiedades eléctricas, dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas [1-4]. Además, el BT tiene un coeficiente positivo de temperatura de la resistividad (PTCR), lo cual permite su aplicación en sensores de temperatura y en calentadores de superficies [1-4]. Este compuesto también se utiliza en memorias de acceso aleatorio (RAM), sensores de infrarrojo y condensadores cerámicos multicapas (MLCCs) [1-6]. Por su parte, el titanato de estroncio (ST) es otro de los materiales con propiedades similares al BT. Sus aplicaciones tecnológicas comprenden desde su uso en RAM hasta substratos para sintetizar materiales superconductores de alta temperatura [3].

Por otro lado, los materiales con base de litio se utilizan en los reactores nucleares como cubierta autogeneradora de tritio [7]. Estos compuestos también encuentran utilidad en los electrodos de las baterías de litio y permiten la difusión eficiente del litio como portador de carga y responsable de las propiedades eléctricas de las baterías. Materiales tales como el Li_2TiO_3 , Li_2SnO_3 , Li_2SiO_3 , etc. se emplean en ambas aplicaciones tecnológicas [7]. Teniendo en cuenta las discrepancias respecto a la incorporación de las tierras raras (RE^{3+}) con radio iónico intermedio en el BT y ST, así como la necesidad de modelar las propiedades mecánicas y eléctricas de los compuestos con base de litio Li_2MO_3 , ($\text{M}=\text{Ti}^{4+}$, Si^{4+} , Sn^{4+}), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{13}$, ($\text{B}=\text{Ti}^{4+}$, Sn^{4+}), se resume en esta comunicación su estudio sistemático.

¿Cómo es posible que el comportamiento conductivo sea por migración de vacancias de oxígeno en una muestra preparada con la estequiometría $\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{TiO}_3$? ¿Cuándo las RE^{3+} y los dopantes divalentes M^{2+} pueden ocupar ambos sitios cationicos en los materiales BT y ST? No existe un campo de fuerzas transferible para estudiar las propiedades estructurales, mecánicas, de formación y migración de defectos para los materiales con base de litio.

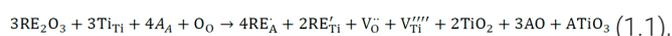
Son objetivos del trabajo encontrar un nuevo mecanismo de incorporación para dopantes divalentes y trivalentes en el BT y ST, así como corroborar experimentalmente por medio del formalismo del módulo eléctrico imaginario (FMEI), la existencia de estos nuevos mecanismos. Así mismo, encontrar un campo de fuerzas que describa las propiedades básicas de los compuestos con base de litio y permita proponer nuevos compuestos con base de litio para aplicaciones en baterías de litio y reactores nucleares y, finalmente, evaluar el efecto de la distribución de las RE^{3+} en las propiedades de formación y migración de defectos en el BT y ST.

La presentación de los principales resultados obtenidos se ha dividido en tres partes fundamentales para su mejor

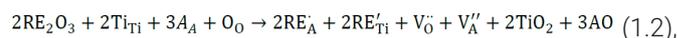
comprensión: generación de vacancias de oxígeno en el BT y ST, clúster de defectos con tierras raras y estudio teórico de las propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas de materiales con base de litio.

Generación de vacancias de oxígeno en el BaTiO_3 y SrTiO_3

Se proponen dos mecanismos de incorporación para las tierras raras (RE^{3+}). Estos mecanismos tienen en cuenta que las RE^{3+} pueden ocupar los sitios A- y Ti- en la estructura perovskita ATiO_3 ($\text{A}=\text{Sr}$, Ba) similar al mecanismo de autocompensación, pero con la salvedad de que estos nuevos esquemas de incorporación también generan vacancias de oxígeno. El primer mecanismo denominado Ti-vac se representa por la ecuación:

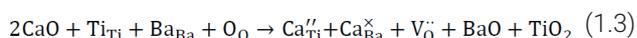


donde se generan una vacancia de titanio y de oxígeno; y el otro esquema denominado A-vac:



el cual crea vacancias de A y de oxígeno. Para el ST las ecuaciones de los mecanismos mixtos se obtienen asignando $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$. Denotaremos al segundo mecanismo mixto (ecuación 1.2) como Ba-vac y Sr-vac para el BT y ST, respectivamente.

Para el caso del Ca^{2+} en el BT, además de incluir los mecanismos habituales para los dopantes divalentes, también se propone un mecanismo mixto definido por la ecuación:



Para el análisis de la generación de vacancias de oxígeno en el BT y ST, se realizó un estudio combinado de dinámica molecular, para encontrar la energía de formación y migración de defectos, mientras que las propiedades de transporte eléctrico se obtuvieron por mediciones experimentales para el BT dopado con Er^{3+} al 1 mol% y Ca^{2+} al 5 mol% [7]. La figura 1 resume los resultados que validan la existencia de estos nuevos mecanismos de incorporación para las tierras raras y los dopantes divalentes. De esta forma se comprobó la existencia de mecanismos mixtos de incorporación del dopante que explican satisfactoriamente tanto las propiedades estructurales y de formación de defectos como el comportamiento conductivo de muestras de BT y ST dopadas con RE^{3+} y M^{2+} . Una descripción detallada de los métodos teóricos y experimentales utilizados aparece en las referencias [7-8].

Los valores de energía de activación, obtenidos por las simulaciones y el FMEI para la conducción eléctrica, son característicos de migración por vacancias de oxígeno, lo cual confirma la existencia de estos mecanismos nuevos [7-8].

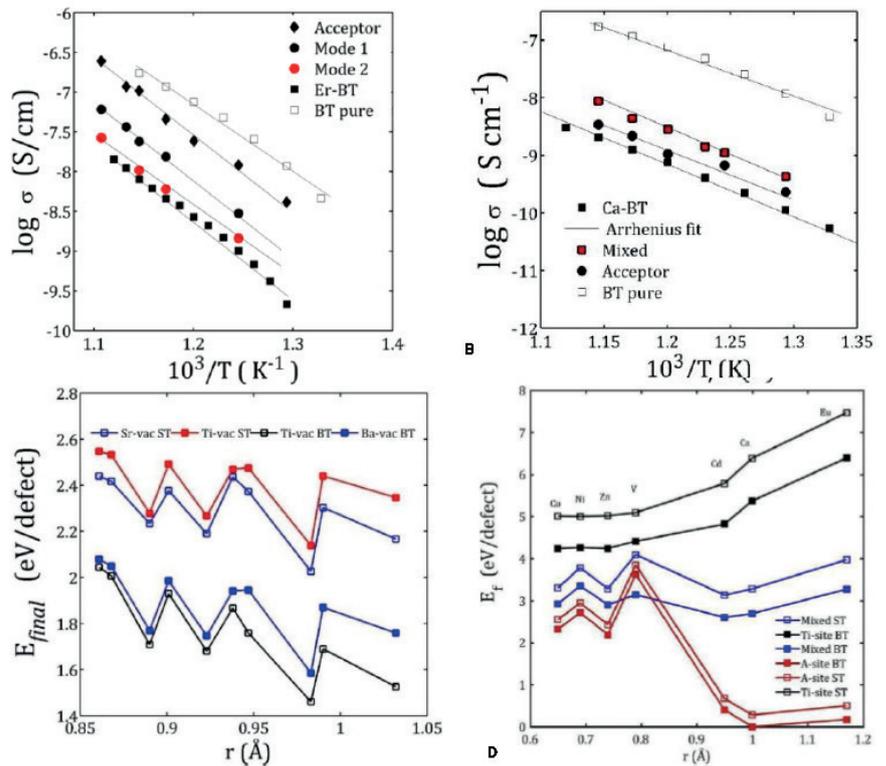


Fig. 1. Conductividad de DC de los mecanismos mixtos (mode 1 y 2 se refieren al Ba-vac y Ti-vac, respectivamente) y aceptor. Se incluyen datos experimentales del BT [6], 1 mol % Er-BT (A) y 5 mol% Ca-BT (B) (denotado por BT puro, Er-BT y Ca-BT, respectivamente). Energía final de solución de los mecanismos mixtos en el BT y ST para las (C) RE³⁺ y (D) M²⁺[7].

Clúster de defectos en el BaTiO₃ y SrTiO₃ dopado con tierras raras

Se muestra que la solubilidad del dopante en los sitios de Sr²⁺ en el ST es mayor que en los sitios Ba²⁺ en el BT [8]. Por otro lado, la formación de clústeres de defectos en el BT provoca la aparición de tensiones en la estructura como resultado de la no aceptación de la formación de los clústeres. Queda evidenciado que la configuración de defectos de menor energía depende del dopante y de la estructura. La importancia de este análisis radica en que no considerar los clústeres de defectos o considerarlo de manera errónea conlleva a una predicción incorrecta del mecanismo de incorporación dominante.

Estudio teórico de las propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas de materiales con base de litio

Para determinar las propiedades estructurales, electrónicas, estabilidad termodinámica y mecánicas de los materiales con base de litio, se utilizaron cálculos computacionales basados en la teoría de funcionales de densidad (DFT). Se empleó el procedimiento estándar para hacer estos cálculos de optimización de las estructuras en busca de sus respectivos

estados base, obteniéndose las propiedades antes mencionadas para los compuestos Li₂TiO₃, Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅, Li₂Ti₆O₁₃ y se propone un nuevo material Li₂Sn₆O₁₃ (figura 2) [7]. Sobre la base de las propiedades obtenidas usando DFT, se obtiene un campo de fuerzas para modelar estas estructuras con bajo costo computacional.

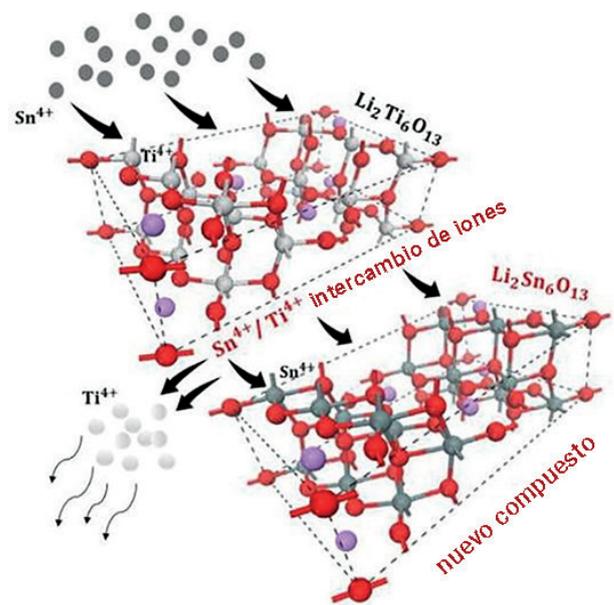


Fig. 2. Esquema para mostrar el intercambio de Sn/Ti para sintetizar el Li₂Sn₆O₁₃ [7].

Este campo de fuerzas permite que se estudien, en el futuro, el dopaje de estos materiales y sus consecuencias sobre las propiedades antes mencionadas y provee a la comunidad científica una herramienta para modelar estos compuestos con bajo costo computacional comparado con el método de DFT, así como la predicción de un nuevo compuesto $\text{Li}_2\text{Sn}_6\text{O}_{13}$, el cual posee propiedades similares al $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y puede considerarse como un material alternativo para su uso en baterías de litio y en reactores nucleares [7].

En conclusiones, en este trabajo se estudian las propiedades estructurales, de formación y migración de defectos en los titanatos de bario y estroncio, así como en otros compuestos con base de litio. Entre los principales hallazgos, se propone y verifica la existencia de mecanismos mixtos de incorporación y migración de defectos para dopantes trivalentes y divalentes. Estos mecanismos explican propiedades de transporte y estructurales de los materiales con base de BT y ST y han sido utilizados con éxito por otros autores [9] en la comprensión de nuevos resultados experimentales. El análisis combinado mediante espectroscopia de impedancia compleja y dinámica molecular proporciona un método eficaz para verificar los mecanismos de incorporación y migración de defectos en conductores iónicos. Además se obtuvo que los clústeres de defectos debido al dopaje con RE son energéticamente favorables en el ST. Sin embargo, para el BT, estos generan tensiones en la estructura. Finalmente, el campo de fuerza obtenido para los compuestos con base de Li reproduce las propiedades eléctricas y mecánicas de las estructuras y proporciona una herramienta eficaz para modelar nuevos compuestos con buenos resultados y un costo computacional menor en comparación con las técnicas de DFT.

Referencias bibliográficas

1. H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 1-15.
2. M.J. Pan, C.A. Randall, A brief introduction to ceramic capacitors, *IEEE Electr. Insul. Mag.* (2010) 44-50.
3. A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2003.
4. J.F. Scott, C.A. de Araujo, Ferroelectric memories, *Science* 246, (1989) 1400-1405.
5. S. Bisen, A. Mishra, K.M. Jarabana, Structural, optical and dielectric properties of nickel substituted barium titanate ceramics, *J. Phys. Conf.* 755, (2016) 012048.
6. Y. Leyet, R. Peña, Y. Zulueta, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, Y. Romaguera, J. Pérez de la Cruz, Phase transition and PTCR effect in erbium doped BT ceramics, *Mat. Sci. Eng. B.* 177, (2012) 832-837.
7. Y. A. Zulueta, T. C. Lim, and J. A. Dawson, Defect Clustering in Rare-Earth-Doped BaTiO_3 and SrTiO_3 and Its Influence on Dopant Incorporation, *J. Phys. Chem. C.* 121(42), (2017) 23642-23648.
8. Y. A. Zulueta, Theoretical Study of Charge Carrier Transport and Mechanical Properties of Materials Based on Metal Oxides. Tesis de Doctorado. Mayo 2018, Facultad de Física, UO, Santiago de Cuba, Cuba.
9. Manoj Kumar Mahata, Tristan Koppe, Tanusree Mondal, Christoph Brüsewitz, Kaushal Kumar, Vineet Kr. Rai, Hans Hofsäss, Ulrich Vetter: Incorporation of Zn^{2+} ions into $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanophosphor: an effective way to enhance up conversion, defect luminescence and temperature sensing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015,17, 20741-20753.

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

Dr. C. Yohandys Alexis Zulueta Leyva. *Universidad de Oriente, Departamento de Física, Santiago de Cuba, Cuba. Correos electrónicos: yzulueta@uo.edu.cu y mune@uo.edu.cu*