

**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DEL MOLIBDENO EN LA ESTABILIZACIÓN
DE DEFECTOS CARGADOS DE CIRCONIA TETRAGONAL**

SAMUEL ESTEBAN COTES SARMIENTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DEL MOLIBDENO EN LA ESTABILIZACIÓN
DE DEFECTOS CARGADOS DE CIRCONIA TETRAGONAL**

SAMUEL ESTEBAN COTES SARMIENTO

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores:

GUSTAVO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD Ciencia de los Materiales e Ingeniería

LAURA KNIZNIK

Licenciada en Ciencias Físicas, PhD Ciencias Físicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Este proyecto está dedicado a mis padres, Sandra y Heriberto. El esfuerzo y la determinación que entregan a su familia han sido directrices en la consecución de muchos de mis logros. La abnegación para con sus hijos ha sido muestra innegable de su amor, y el respaldo incondicional que nos han brindado ha sido la base del valor para afrontar la vida con inteligencia y perseverancia.

A mis hermanos Daniel, Juan y David. Todos espectros diferentes de un mismo conjunto de valores. Orgulloso de ellos y dispuesto a su apoyo en cualquier camino de sus vidas.

A mis familiares Cotes y Sarmiento. Sus consejos y enseñanzas han estado presentes en cada paso de mi vida y lo estarán siempre.

A todas las amistades que hicieron de la carrera un verdadero crecimiento personal, lleno de retos, tropiezos y victorias.

A mis queridos amigos de infancia y UIS Trinos. Hemos recorrido caminos separados, siempre contando con el apoyo de los demás. Amistades fuertes forjadas con sinceridad.

A la selección de Rugby de la Universidad Industrial de Santander, mi familia verde, con quienes compartí experiencias únicas que me enseñaron el valor de enfrentar las dificultades de la vida con fuerza, y de levantarse tras caer para seguir siempre hacia adelante y apoyar a quien está a tu lado.

A Trinidad Corredor de Ordúz. Fue una madre durante un periodo muy importante de mi vida. A pesar de habernos dejado, siempre nos acompañará.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química, por brindarnos una formación íntegra con el amor por el conocimiento y los buenos valores, como centro de todo.

A la estimada doctora Laura por ofrecer su guía y dirección, sin la cual este trabajo no se habría podido llevar a cabo. Al doctor Gustavo Ramírez Caballero por su colaboración y apoyo para tomar esta oportunidad y desarrollar este proyecto.

A la Universidad Nacional de General San Martín y el Instituto Sabato por permitir esta valiosa oportunidad y facilitar todo su desarrollo.

A La Comisión Nacional de Energía atómica y el Centro Atómico Constituyentes, especialmente, a la División de Aleaciones Especiales. A Paula Alonso, a Pablo Gargano y a Mariano Forti por atender con amabilidad e interés a todas mis consultas, y orientarme en el desarrollo del proyecto y la elaboración de este escrito.

Finalmente, a los compañeros de fútbol, a los buenos amigos de la comunidad de estudiantes de intercambio UNSAM y a los queridos compatriotas que hicieron de esta, una experiencia enriquecedora, agradable y emocionante.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
2. MÉTODOS DE CÁLCULO.....	17
2.1 CÁLCULOS AB INITIO.....	19
2.1.1 Aproximación Born Oppenheimer.	20
2.1.2 Teoría Del Funcional De La Densidad	21
2.1.3 Ecuaciones Kohn Y Sham.....	22
2.2 VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE.....	25
3. RESULTADOS	29
3.1 SISTEMA T-ZrO ₂	29
3.2 SIMULACIÓN DE DEFECTOS.....	31
3.2.1 Defectos Sustitucionales	32
3.2.2 Defectos Intersticiales.	34
3.3 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	36
3.3.1 Análisis De Cargas De Bader.....	36
3.3.2 Distribución De Carga Y Densidad De Estados	39
3.4 ENERGÍAS DE FORMACIÓN	45
3.4.1 Potenciales De Las Especies Químicas.....	47
4. CONCLUSIONES	57
REFERENCIAS	59
BIBLIOGRAFÍA.....	64

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Diagrama global de la metodología.....	18
Figura 2. Esquema general de la iteración auto consistente para determinar la densidad electrónica del estado fundamental.....	24
Figura 3. Esquemmatización del proceso de aproximación de los pseudopotenciales para los electrones internos o del “core”.....	27
Figura 4. Visualización atomística del sistema T-ZrO ₂ , con los átomos de Zr en verde y los de O en azul. (a) Representa la celda unidad y (b) la supercelda empleada en los cálculos.....	30
Figura 5. Defecto sustitucional de molibdeno en la supercelda.....	33
Figura 6. Sitio intersticial considerado para el defecto de Mo en la supercelda.....	35
Figura 7. Representación de la densidad de carga en una superficie de flux cero..	37
Figura 8. Distribución de la densidad de spin calculada y la densidad de estados DOS correspondiente.....	41
Figura 9. Visualización 2D de la densidad electrónica en el plano (1 -1 0) de la supercelda para los defectos sustitucionales.....	43
Figura 10. Planos de densidad electrónica para los defectos sustitucionales con cargas +2 y -2.....	45
Figura 11. Celda unidad de MoO ₂ utilizada en los cálculos para hallar el volumen de equilibrio del óxido.....	49
Figura 12. Curva Energía DFT vs. Volumen de la celda para MoO ₂	51
Figura 13. Energías de formación para defectos sustitucionales cargados de Mo en circonia tetragonal.....	53
Figura 14. Energías de formación para defectos sustitucionales de niobio con cargas +1, 0 y -1.....	54
Figura 15. Energías de formación de defectos intersticiales cargados de Mo en circonia tetragonal.....	55
Figura 16. Comparación de las energías de formación de los defectos intersticiales con cargas Mo _i ^{**} y Mo _i ^{***} , con las energías de los defectos sustitucionales.....	56

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Estados de oxidación del átomo sustituyente, carga efectiva del defecto formado, notación Kröger-Vink para el defecto y energía total calculada para los defectos sustitucionales.....	34
Tabla 2. Estados de oxidación del átomo sustituyente, carga efectiva del defecto formado, notación Kröger-Vink para el defecto y energía total calculada para los defectos sustitucionales.	36
Tabla 3. Cargas de Bader para todos los sistemas supercelda-defecto considerados en este estudio.	38
Tabla 4. Momento magnético de los defectos sustitucionales estudiados.....	39
Tabla 5. Parámetros empleados en el cálculo de las energías de formación de defectos sustitucionales e intersticiales de Mo.....	47
Tabla 6. Potenciales de las especies químicas involucradas en la formación de los defectos estudiados. Se compara los valores calculados con los reportados en la literatura.....	52

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DEL MOLIBDENO EN LA ESTABILIZACIÓN DE DEFECTOS CARGADOS DE CIRCONIA TETRAGONAL*

AUTOR: SAMUEL ESTEBAN COTES SARMIENTO**

PALABRAS CLAVE: Teoría del Funcional de la Densidad, VASP, defectos sustitucionales, defectos intersticiales, localización electrónica, energía de formación, estabilidad.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió la formación de defectos sustitucionales e intersticiales de molibdeno diluidos en un cristal de circonia tetragonal (T-ZrO₂) con cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ejecutados usando el método *Projector Augmented Wave*, implementado en el *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)*. Mediante el análisis de cargas de Bader se concluyó que los estados de oxidación (OS) del Mo desde +6 a +2 en defectos sustitucionales, y desde +4 a +2 en intersticiales, alcanzan la localización electrónica alrededor del ion. Posteriormente se estudió la estructura electrónica de los defectos cargados sustitucionales que presentaban localización, analizando la densidad de estados (DOS) y distribución de carga. Se calculó el potencial químico del Mo a partir del estudio del MoO₂, y se empleó para determinar las energías de formación de los defectos correspondientes a los OS que producen localización. Se concluyó que los defectos sustitucionales presentan una mayor estabilidad que los intersticiales. Adicionalmente, al comparar con defectos sustitucionales de Nb reportados en la literatura, se encontró que los defectos de Mo presentan una energía mínima menor. Sin embargo, la presencia de energías de formación de defectos intersticiales comparables con los sustitucionales, sugiere la posibilidad de encontrar defectos intersticiales con menor energía para otras especies químicas.

* Tesis de grado

** Instituto Sabato y Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de San Martín. Directora: Laura Kniznik, Licenciada en Ciencias Físicas, Ph.D Ciencias Físicas.

Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, Ph.D Ciencia de los Materiales e Ingeniería.

ABSTRACT

TITLE: THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF MOLYBDENUM IN THE STABILIZATION OF CHARGED DEFECTS IN TETRAGONAL CIRCONIA

AUTHOR: SAMUEL ESTEBAN COTES SARMIENTO

KEY WORDS: Density Functional Theory, VASP, substitutional defects, interstitial defects, electronic localization, formation energy, stability.

DESCRIPTION:

The formation of substitutional and interstitial diluted defects of molybdenum in a tetragonal circonia (T-ZrO₂) crystal was studied, with Density Functional Theory calculations performed using the Projector Augmented Wave method, as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Using Bader charge analysis we concluded that the oxidation states (OS) from +6 to +2, for substitutional defects, and from +4 to +2 for interstitial defects, reached electronic localization around the Mo. Later we studied the electronic structure of the substitutional charged defects with electronic localization, analyzing the density of states (DOS) and the charge distribution. The chemical potential of Mo was calculated from the MoO₂, and it was used to calculate the formation energies of the defects corresponding to the OS that showed localization. We concluded that substitutional defects produce higher stability than interstitial ones. Additionally, comparing to substitutional defects of Nb reported in literature, it was found that Mo defects present a lower minimum energy. Nonetheless, the presence of formation energies for interstitial defects comparable to substitutional, suggest the possibility of finding interstitial defects with lower energy for other chemical species.

* Thesis

** Sabato Institute and National Commission of Atomic Energy. San Martin National University. Director: Laura Kniznik, Licensed in Physical Sciences, Ph.D Physical Sciences.

Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Chemical Engineer, Ph.D Materials Science and Engineering.

INTRODUCCIÓN

La energía nuclear se ha consolidado como una alternativa eficiente y competitiva a los combustibles fósiles, pues es una opción viable para suplir la creciente demanda energética mundial, y contribuir significativamente a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

En la actualidad, el carbón y el petróleo constituyen aún las principales fuentes de energía, sin embargo la implementación de la energía nuclear se ha extendido considerablemente durante el siglo XXI. En el año 2016, se registraban 447 reactores nucleares operacionales en 30 países diferentes, y 60 más en construcción en 15 naciones con y sin experiencia en el área; la capacidad nuclear instalada alcanzó los 392 gigawatts eléctricos y se proyectaron crecimientos del 42% para el año 2030, en el mejor escenario [1].

La continuidad y crecimiento de la industria nuclear está sujeta a la seguridad de las plantas de generación de energía, lo cual implica el mejoramiento constante de los aspectos operacionales. Los accidentes o incidentes nucleares son un riesgo inherente a la manipulación de materiales radiactivos en escala industrial, y, a pesar de no ser frecuentes, tienen el potencial de causar inmensos e irreparables daños al medioambiente y la población humana [2].

La confiabilidad de una planta nuclear es un problema que requiere del análisis conjunto de la experiencia y la innovación de materiales y tecnologías, por eso un campo importante de investigación y desarrollo de tecnologías nucleares se enfoca en la integridad de los materiales estructurales.

La circonia (ZrO_2) es uno de los óxidos metálicos más importantes que existen, dada su gran variedad de aplicaciones [3]. Estas abarcan celdas de combustibles [4] y recubrimientos térmicos [5], también se emplea en implantes biomédicos de cadera [6] y restauraciones dentales [7], por ejemplo.

El circonio es considerado también un importante material nuclear, y ha sido utilizado desde los orígenes de la industria [8]. Gracias a la baja absorción neutrónica y alta resistencia a la corrosión, las aleaciones de Zr son utilizadas en vainas de combustible y demás elementos estructurales en reactores de agua pesada (PHWR por sus siglas en inglés) [9, 10, 11, 12]. Sin embargo, aún presentan un problema de corrosión [13], hecho que motivó la investigación y el uso de aleaciones que incluyeran otros aleantes en su composición, por ejemplo el niobio [14].

Sobre la superficie metálica de las aleaciones de circonia se forma una capa de óxido que actúa como una barrera contra la corrosión, la cual protege al material de la absorción de hidrógeno. Si esta capa de óxido falla, el material puede enriquecerse en hidrógeno al favorecer la difusión del mismo desde la superficie metálica.

Estudios experimentales muestran que la capa de óxido protectora está compuesta, en mayor medida, por ZrO_2 monoclinica y una baja fracción de $ZrO_{1.88}$ tetragonal [15]. Sin embargo, en condiciones de operación de reactor se presenta la estabilización de una capa densa de circonia tetragonal (T- ZrO_2), atribuida a la compresión ocasionada por el desajuste en el parámetro de red entre el metal y el óxido [15].

Las propiedades de los óxidos de circonio se ven afectadas por la estructura y el equilibrio de defectos electrónicos intrínsecos y extrínsecos, en particular la protección que proveen contra la corrosión, está gobernada por la concentración y movilidad de iones y defectos electrónicos [16].

La oxidación del circonio sigue una trayectoria superficie-interfaz [17]. Dada la alta movilidad del oxígeno en comparación al circonio, los átomos de O pueden moverse desde la superficie del óxido hacia la interfaz metal-óxido, para oxidar el metal subyacente. Los electrones que cierran el ciclo, se transportan desde la interfaz hacia la superficie del óxido.

La difusión del oxígeno ocurre a través del movimiento de vacancias de O desde la interfaz metal-óxido, hacia la superficie del óxido. Investigaciones recientes estudiaron la concentración de equilibrio de defectos puntuales intrínsecos en T-ZrO₂ como función de la temperatura y presión parcial de oxígeno, empleando cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con objeto de determinar la difusividad del O a estas condiciones [18, 19].

El mismo enfoque fue usado en una investigación posterior para analizar el impacto de defectos extrínsecos de niobio en T-ZrO₂, en la cinética de corrosión de la aleación [16]. Los resultados muestran una reducción en la concentración de vacancias de oxígeno, esto es, una disminución en la velocidad de corrosión; estos hallazgos fueron corroborados experimentalmente.

Los cristales de compuestos iónicos cuentan con valencias definidas para cada átomo de la red, los aniones con valencias negativas y los cationes con valencias positivas, de forma que la sumatoria de todas las cargas en el compuesto es igual a cero. Los defectos puntuales pueden tener una carga relativa, en comparación con el cristal perfecto, esta se conoce como 'carga efectiva'.

La presencia de estos defectos cargados genera un efecto de compensación de cargas en el cristal, el cual tiende al equilibrio. Gracias a este mecanismo de compensación, es posible determinar las condiciones bajo las cuales disminuye la concentración de vacancias de oxígeno, lo cual incrementaría la resistencia de la circonia a la corrosión.

Los defectos cargados que se forman al incluir impurezas como el Nb en la circonia, son determinados por los estados de oxidación del ion. Sin embargo se ha demostrado que no todos los estados de oxidación de un ion sustitucional alcanzan la estabilización en la red [20, 21, 22]. Ciertos estados de oxidación presentan una deslocalización electrónica, lo que significa que los electrones de valencia del ion relajan en la banda de conducción de la red, en lugar de localizarse alrededor del mismo.

Resulta necesario analizar la densidad electrónica alrededor de los defectos, para determinar los estados de carga en los cuales se presenta la deslocalización. Únicamente aquellos estados de oxidación con localización alrededor del ion, tienen la posibilidad de estabilizarse.

Esta investigación forma parte del proyecto “Buscando una nueva aleación para el elemento combustible CAREM-25” PICT-2015-2267, aprobado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. En el cual se propone diseñar, mediante investigación y desarrollo, una variante de las aleaciones comerciales de circonio de bajo niobio y libre de estaño, para emplear en el diseño del reactor CAREM. Dentro del alcance, se contempla estudiar los efectos del Nb, Sn, Mo, V y Ta en el proceso de oxidación de la circonia.

Numerosas investigaciones presentan al Mo como un elemento con la capacidad de mejorar propiedades térmicas y mecánicas de diferentes aleaciones, incluyendo la circonia [23, 24]. También se ha considerado para mejorar significativamente la resistencia a la corrosión [25, 26].

Considerando lo expuesto previamente, esta tesis estudia el impacto del molibdeno en la formación y estabilización de defectos cargados en circonia tetragonal.

En primer lugar, se realizaron relajaciones iónicas de la estructura con el defecto, para cada estado de oxidación del Mo, luego se determinó la energía total del sistema para la geometría alcanzada. Mediante el análisis de cargas Bader [39], se determinaron los defectos cargados sustitucionales e intersticiales de Mo que generaban localización electrónica. Esta tesis enfoca análisis posteriores de distribución de carga y densidad de estados únicamente en los defectos sustitucionales localizados, sin embargo, la energía de formación fue calculada y analizada para ambos tipos de defectos con localización electrónica.

Después, se usó el óxido de molibdeno IV (MoO_2) en un proceso secuencial de cálculo de datos y ajuste a la ecuación Birch-Murnaghan [40] para minimizar la energía de la estructura, con el objetivo de determinar μ_{Mo} el potencial del Mo. Éste

fue utilizado posteriormente para calcular las energías de formación de cada uno de los defectos estudiados.

Finalmente, las energías de formación calculadas fueron organizadas y analizadas, en comparación con defectos sustitucionales de niobio, reportados en la literatura.

2. MÉTODOS DE CÁLCULO

Los procedimientos desarrollados en esta investigación se distribuyen en 4 etapas, la figura 1 presenta una esquematización global del orden los procedimientos. En principio, la determinación de la geometría más estable de la circonia y la energía total de cada uno de los defectos a estudiar, mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad DFT [27, 28], en el software *Vienna Ab Initio Simulation Package* VASP [31-34] (verde).

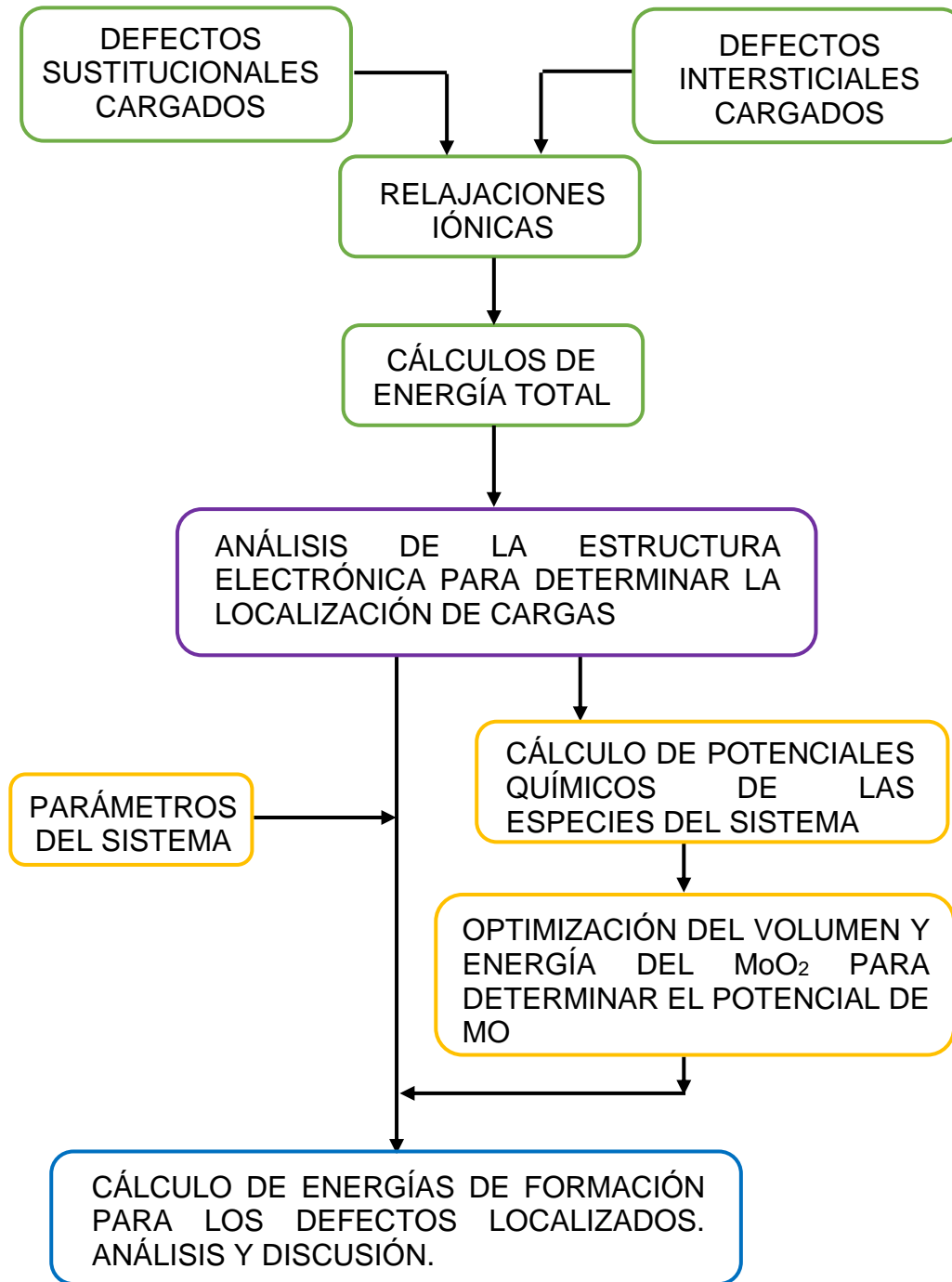
Luego de calcular la energía total de cada sistema, se analiza la localización electrónica alrededor del defecto, para determinar cuáles defectos cargados podrían llegar a formarse y cuáles no (Morado). Para esto se realiza un análisis de cargas de Bader.

La tercera etapa consiste en determinar el potencial del Mo. Para esto se necesita nuevamente de cálculos DFT, en los cuales se relaja una celda unidad (UC) de óxido de molibdeno (IV) MoO₂, hasta su volumen mínimo. Una vez alcanzada la geometría, se evalúa la energía total del sistema (naranja).

Por último, se calculan las energías de formación de los defectos para el rango de valores del potencial de Fermi μ_F . Los resultados se expresan en gráficas y se comparan con defectos sustitucionales de Nb (azul).

Esta tesis se desarrolla con condiciones de cálculo y análisis de datos similares a las investigaciones de Youssef *et. al.* en las referencias 16 y 18, con objeto de comparar los resultados obtenidos.

Figura 1. Diagrama global de la metodología.



2.1 CÁLCULOS AB INITIO

Un sólido se puede entender como un sistema organizado de átomos, con propiedades inherentes al tipo de interacciones electrónicas que se generan, y a las características de los elementos presentes. Una estructura ordenada compuesta de núcleos y electrones, con cargas positivas y negativas.

En la mecánica cuántica, el estudio de estos sistemas de partículas se lleva a cabo mediante la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(R_1, R_2, \dots, R_N, r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(R_1, R_2, \dots, R_N, r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda del sistema, R_i son las posiciones de los núcleos atómicos, r_i , las coordenadas de los electrones y E , la energía total del sistema.

El operador Hamiltoniano para este sistema se define como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - e^2 \sum_{I,J} \frac{Z_I}{|R_I - r_j|} \quad (2.2)$$

Donde M_i es la masa de cada núcleo, m_e es la masa de un electrón, N y n son la cantidad de núcleos y electrones, respectivamente, y Z_i es el número atómico del núcleo i . Los términos, de izquierda a derecha, representan la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, las interacciones coulombianas entre los núcleos, entre los electrones y, por último, las interacciones entre núcleos y electrones.

La resolución analítica de la ecuación de Schrödinger para este sistema es muy complicada. Sin embargo, es posible desarrollar aproximaciones, al hacer consideraciones sobre la naturaleza del sistema.

2.1.1 Aproximación Born Oppenheimer. Una observación clave de la mecánica cuántica sobre los átomos, es que los núcleos son mucho más pesados que los electrones que le acompañan, pues la masa de un protón o neutrón puede ser 1800 veces mayor a la de un electrón. Esta diferencia es causa de que los electrones respondan a cambios en el entorno, mucho más rápido que los núcleos.

Entonces, un sistema de átomos se puede dividir en dos partes, hablando en términos matemáticos. El enfoque resultante consiste en resolver las ecuaciones del movimiento de los electrones para núcleos en posiciones fijas. Esto, para el movimiento de electrones en el campo de un grupo de núcleos fijos, consiste en determinar el estado energético más bajo, conocido como *ground state*.

Al incluir esta consideración, el Hamiltoniano para la ecuación de Schrödinger toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - e^2 \sum_{I,J} \frac{Z_I}{|R_I - r_j|} \quad (2.3)$$

La función de onda Ψ , la cual depende de cada una de las coordenadas de los N electrones, podría ser aproximada como un producto de funciones individuales de un solo electrón $\Psi_{HP} = \Psi_1(r) \Psi_2(r), \dots, \Psi_N(r)$, en lo que se conoce como el producto de Hartree (HP), de forma que se considera al sistema de electrones como partículas independientes. Sin embargo, el término que describe las interacciones coulombianas entre electrones en el operador Hamiltoniano, evidencia que ninguna de las funciones de onda para electrones individuales puede ser resuelta sin considerar las demás.

La aproximación de Born Oppenheimer se traduce en una simplificación de la ecuación de Schrödinger, sin embargo, esta sigue representando un problema de varios cuerpos, demasiado complejo para una resolución analítica.

2.1.2 Teoría Del Funcional De La Densidad. Un sistema de partículas con coordenadas determinadas no es observable, sin embargo, una cantidad que puede ser medida, en principio, es la densidad de electrones que se encuentran en un grupo de coordenadas $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

El término dentro de la sumatoria representa la probabilidad de hallar un grupo de electrones en coordenadas particulares, definido como el producto de cada función de onda para un electrón individual, por su conjugada completa. El factor dos aparece debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada función de onda puede ser ocupada por dos electrones con diferente spin.

La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory* en inglés, o DFT por sus siglas) comprende dos teoremas matemáticos enunciados por Kohn y Hohenberg [27], y una serie de ecuaciones propuestas por Kohn y Sham [28].

Teorema 1. La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica $E = E[\rho(\mathbf{r})]$. De este teorema se puede entender que existe una relación uno a uno entre el estado fundamental de la función de onda y el de la densidad electrónica. Otra manera de entenderlo, es que la densidad electrónica del estado fundamental determina todas las propiedades, incluyendo energía y la función de onda, del mismo.

Teorema 2. La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional global, es la densidad electrónica exacta que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger. De modo que el valor mínimo de energía que se obtiene de este

funcional es aquel que corresponde a la densidad electrónica del estado fundamental. Si la forma exacta del funcional se conociera, sería posible variar la densidad electrónica hasta minimizar el funcional.

La importancia de estos teoremas radica en que se puede resolver la ecuación de Schrödinger al hallar una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de una con $3N$ variables. Además, a pesar de no conocerse la forma exacta del funcional, en la práctica se usan aproximaciones para emplear el principio variacional.

2.1.3 Ecuaciones Kohn Y Sham. Para hallar la densidad electrónica correcta, Kohn y Sham propusieron un enfoque en el cual se requiere resolver un grupo de ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón, estas tienen la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r|} + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{XC}[n(r)] \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.5)$$

Los términos, de izquierda a derecha, son la energía cinética de cada electrón, la interacción coulombiana entre el electrón y el grupo de núcleos, el potencial de Hartree y el potencial de correlación e intercambio.

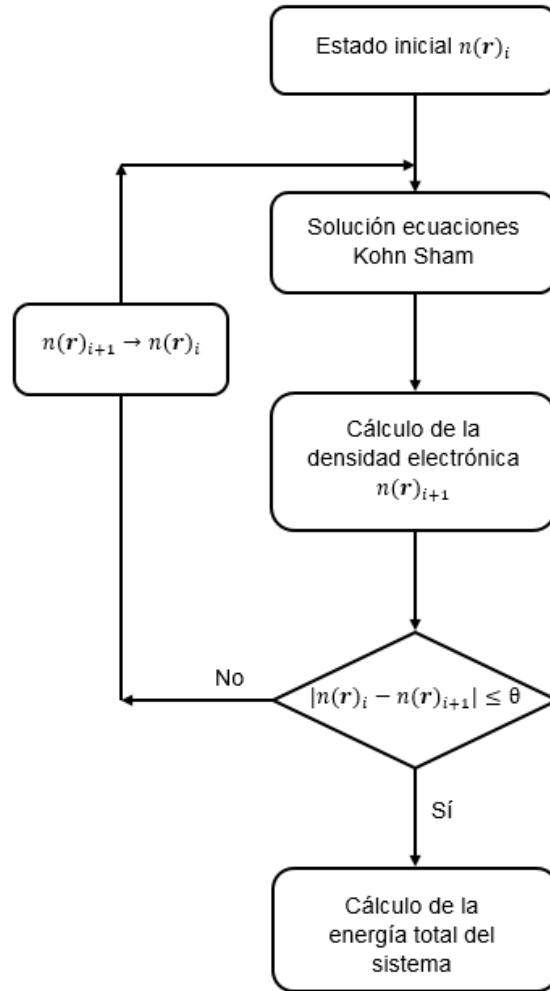
El potencial de Hartree representa la repulsión coulombiana entre el electrón y la densidad electrónica del sistema. Una particularidad del potencial es que considera la interacción del electrón con la densidad electrónica de la cual hace parte y a la cual contribuye. No es un fenómeno físico, se trata de una imprecisión matemática. La corrección de esta irregularidad está incluida en el último término de las ecuaciones V_{XC} , el cual define las contribuciones de correlación e intercambio en las ecuaciones de un solo electrón.

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.6)$$

Existe una circularidad en las aproximaciones que se han hecho para resolver el sistema de varios cuerpos; esta radica en la necesidad de conocer la densidad electrónica para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, las cuales buscan determinar la densidad electrónica. Para salir del bucle se usa una aproximación iterativa que se ilustra en la figura 2:

- i. Proponer un estado inicial, *i.e.*, sugerir una densidad electrónica $n(\mathbf{r})_i$ como punto de partida.
- ii. Resolver las ecuaciones Kohn y Sham para el estado inicial y encontrar las funciones de onda $\Psi_i(\mathbf{r})$.
- iii. Calcular la nueva densidad electrónica resultante de las funciones de onda $n(\mathbf{r})_{i+1} = n(\mathbf{r})_{KS} = 2 \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r})$.
- iv. Calcular la diferencia entre la densidad inicial y la calculada, y comparar con un criterio de convergencia previamente establecido, θ . Si es menor, se ha encontrado la solución, si no lo es, se usa $n(\mathbf{r})_{KS}$ como punto de partida para una nueva iteración.

Figura 2. Esquema general de la iteración auto consistente para determinar la densidad electrónica del estado fundamental.



El esquema de Kohn y Sham para la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema de varios cuerpos, es un excelente enfoque para aproximar una solución, sin embargo, conlleva una complicación crítica en el proceso: requiere especificar el funcional de correlación e intercambio $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$.

A pesar de que su existencia está garantizada por el Teorema 1, la forma exacta del funcional que resultaría en la determinación precisa del estado fundamental de

energía del sistema, no se conoce. Sin embargo, existen aproximaciones ampliamente aceptadas y usadas en la DFT. Una de las más conocidas es la Aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés) [29]. Esta aproximación se basa en un gas de electrones homogéneo, del cual asume una densidad electrónica constante en todos los puntos $V_{XC}(r) = V_{XC}^{gas\ de\ electrones}[n(r)]$.

De modo que la energía de correlación e intercambio podría definirse como:

$$E_{XC}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{XC}[n(r)]dr \quad (2.7)$$

Donde $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ representa la energía de correlación e intercambio de cada partícula en un gas de electrones homogéneo. Es una aproximación útil para sistemas con variaciones lentas de densidad electrónica, pero puede ser usada también para otros sistemas reales.

Una mejora al funcional de LDA es la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [30]. Además de la densidad electrónica local, ésta considera información del gradiente local de la densidad. Sin embargo, debido a las diferentes formas en que se puede considerar el gradiente, existen diversos funcionales GGA. Algunos de los más usados son el funcional Perdew-Wang (PW91) y el Perdew-Burke-Erzenhof (PBE).

2.2 VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE

VASP es un software diseñado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham [31, 32], y con esto, aproximar una solución a la ecuación de Schrödinger. Se emplea para modelar materiales a escalas atómicas por cálculos *ab initio* basados en DFT [33, 34].

El enfoque implementado en VASP es la aproximación a la densidad local con la energía libre como parámetro variacional, y una evaluación exacta del estado fundamental electrónico instantáneo en cada paso de dinámica molecular. La interacción entre iones y electrones se describe con Pseudopotenciales Ultra Suaves de Vanderbilt (US-PP) [35] o con el método del Proyector de Ondas Aumentadas (PAW) [36, 37].

Los átomos pueden cambiar sus posiciones desde condiciones iniciales poco favorables, hasta posiciones más estables o de equilibrio, lo que se conoce como relajación. De esta forma, un sistema se considera relajado cuando ha convergido a su energía mínima, algunas veces implica el cambio en la geometría de la celda. VASP permite calcular las fuerzas y el tensor de esfuerzos para relajar los átomos a su estado fundamental instantáneo.

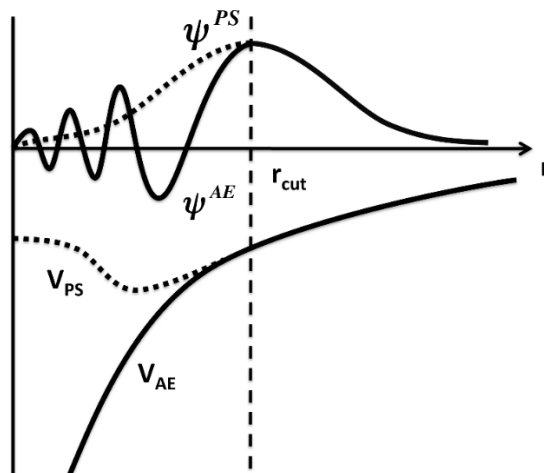
El método de los pseudopotenciales supone dividir el potencial electrónico de los electrones de un átomo en dos partes: los electrones del núcleo y los electrones de valencia. La idea nació en 1958 [38] cuando Phillips J. intentó por primera vez separar el potencial. Este método reemplaza el aporte de los electrones internos de un átomo a las interacciones electrónicas, electrones del *core*, por un potencial equivalente, y emplea otro diferente para la contribución de los electrones de valencia. A diferencia de otros métodos *all electron*, esta aproximación reduce costo computacional y mejora la precisión en las interacciones de sistemas con átomos pesados o de muchos átomos. Los códigos actuales DFT disponen de una biblioteca de pseudopotenciales para cada elemento de la tabla periódica.

La función de onda que describe la contribución de los electrones del átomo Ψ_{AE} , presenta oscilaciones fuertes en la zona de los electrones internos, mientras decae al alejarse del núcleo como se presenta en la figura 3. Los US-PP reemplazan la parte de la función de onda correspondiente a los electrones internos, por una pseudofunción de onda suave sin oscilaciones Ψ_{PS} , la cual es idéntica a la función de onda de todos los electrones en la región de valencia, a partir de un radio de

corte. Con esto, se puede reemplazar el potencial coulombiano de los electrones internos V_{AE} , por el que produzca la nueva pseudofunción V_{PS} .

En 1994, Blöchl introdujo mejoras a los US-PP que simplificaron el tratamiento computacional, en lo que se conoce como proyección de ondas planas aumentadas (PAW). En este proyecto se utilizó el método PAW para generar los pseudopotenciales.

Figura 3. Esquematización del proceso de aproximación de los pseudopotenciales para los electrones internos o del “core”.



Un detalle computacional sobre los pseudopotenciales es la definición de una energía de corte, la cual, de forma general, determina la cantidad de ondas planas a usar. La “suavidad” de un pseudopotencial radica en la efectividad del mismo para energías de corte bajas.

El software VASP requiere de una información previa para iniciar los cálculos; esta información de entrada se agrupa en cuatro archivos. El primero de ellos, POSCAR, contiene la geometría del sistema, las posiciones atómicas dentro de la celda. El

segundo, K-POINTS, contiene la descripción de la malla de puntos k en el espacio recíproco a usar para resolver las integrales. Un tercer archivo contiene los pseudopotenciales de las especies involucradas en el sistema, POTCAR. Por último, se tiene el INCAR. Un archivo donde se indican diversos parámetros que definen características del cálculo a desarrollar, tales como algoritmos para cálculos de relajación y minimización de energía, energías de corte, criterios de convergencia, información que se desee calcular, contribuciones magnéticas, etc.

Los resultados se obtienen en archivos de salida con diversas indicaciones, correspondientes a la configuración del cálculo. Dos de los más importantes muestran las posiciones finales de los átomos y la energía del estado fundamental evaluada para cada paso de la minimización.

3. RESULTADOS

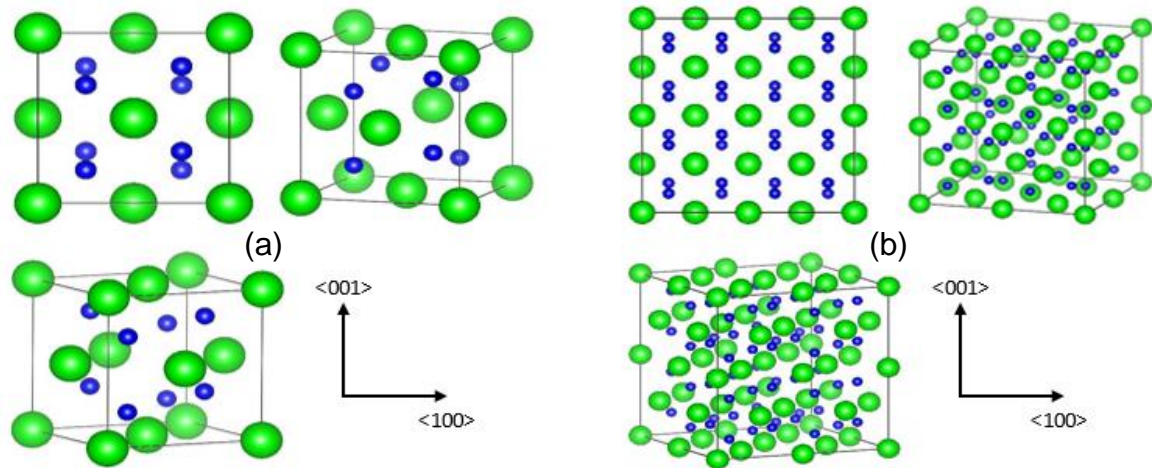
La circonia tetragonal es el sistema principal sobre el cual se simularon defectos sustitucionales e intersticiales de molibdeno, para cada uno de sus estados de oxidación. Estos defectos están diluidos en la supercelda de circonia, por lo que las interacciones en conjunto no fueron estudiadas.

Todos los cálculos se realizaron en el software VASP. Para el potencial de correlación e intercambio se usó la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Erzenhof (PEB) [30], y las interacciones entre iones y electrones fueron aproximadas mediante pseudopotenciales del método *Projector Augmented Wave* (PAW) [37].

3.1 SISTEMA T-ZrO₂

Se consideró la circonia tetragonal en su celda unitaria convencional (UC) de 12 átomos (4 átomos de Zr en las posiciones de Wyckoff 2a, y 8 átomos de O en las 8g), basada en la celda unitaria de 8 átomos del grupo espacial 137. La supercelda de circonia se constituyó por 2x2x2 celdas unidad, como se muestra en la figura 4. La estructura se obtuvo de [50], optimizada previamente por el grupo de investigación en volumen, forma y parámetro interno z. Con los valores a=b=5.153 Å; c/a=1.029; z=0.195. Para el Zr se tomaron como electrones de valencia aquellos en $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, y para el oxígeno se tomaron $2s^2 2p^4$ como electrones de valencia. Estos electrones fueron representados por un grupo de ondas planas expandidas hasta una energía de corte de 450 eV.

Figura 4. Visualización atómica del sistema T-ZrO₂, con los átomos de Zr en verde y los de O en azul. (a) Representa la celda unidad y (b) la supercelda empleada en los cálculos.



En la investigación de la referencia 18 se aclara que la diferencia entre las energías totales calculadas para mallas de puntos k de 2x2x2 y 6x6x6, es menor a 1 meV por fórmula química. Considerando esto y con objeto de optimizar el tiempo de los cálculos, se usó una malla de puntos k Monkhorst-Pack de 2x2x2 para ejecutar las integrales en el espacio recíproco, y el algoritmo *Gaussian smearing* con amplitud de 0.05 eV para acelerar la convergencia de la estructura electrónica. Tras realizar una relajación iónica, se usaron cálculos con polarización de spin para determinar la energía total en la geometría convergida. El valor de la energía DFT de la circonia fue adquirido de la referencia 50. $E_{ZrO_2}^{DFT} = -909.17646 [eV]$.

3.2 SIMULACIÓN DE DEFECTOS

Para estudiar los defectos cargados sustitucionales e intersticiales de molibdeno, es necesario analizar los estados de oxidación que puede tomar el átomo sustituyente, pues cada uno de estos OS genera una carga efectiva diferente en el defecto. En este proyecto se adoptó la notación Kröger-Vink para la nomenclatura de defectos cargados. La notación Kröger-Vink establece las siguientes convenciones:

$$M_S^C$$

M corresponde a la especie que constituye el defecto, la cual puede ser un átomo, una vacancia (V) o intersticio (i), un electrón (e) o un agujero (h). S es el sitio que la especie ocupa para constituir el defecto. Por ejemplo, el lugar de otro átomo en la red o un sitio intersticial. Por último, C representa la carga electrónica de la especie M respecto a la del sitio que ocupa; los símbolos $^+$ y $^-$, representan cargas positivas y negativas, respectivamente, y el símbolo x representa carga neutra.

De este modo, un átomo de molibdeno sustituyendo a uno de circonio puede representarse como Mo_{Zr}^x , y si este defecto está cargado con dos cargas positivas, tendrá la forma Mo_{Zr}^{**} .

El circonio tiene estado de oxidación +4 en la red de circonia, y al sustituir un átomo de Zr por uno de Mo, el molibdeno toma el mismo estado de oxidación. Este constituye el defecto sustitucional con carga neutra. El estado de oxidación del molibdeno definirá la carga efectiva del defecto, por lo cual se tendrá un defecto diferente para cada carga posible, esto significa que habrá diferencias en las energías de formación de los defectos sustitucionales e intersticiales para cada carga efectiva.

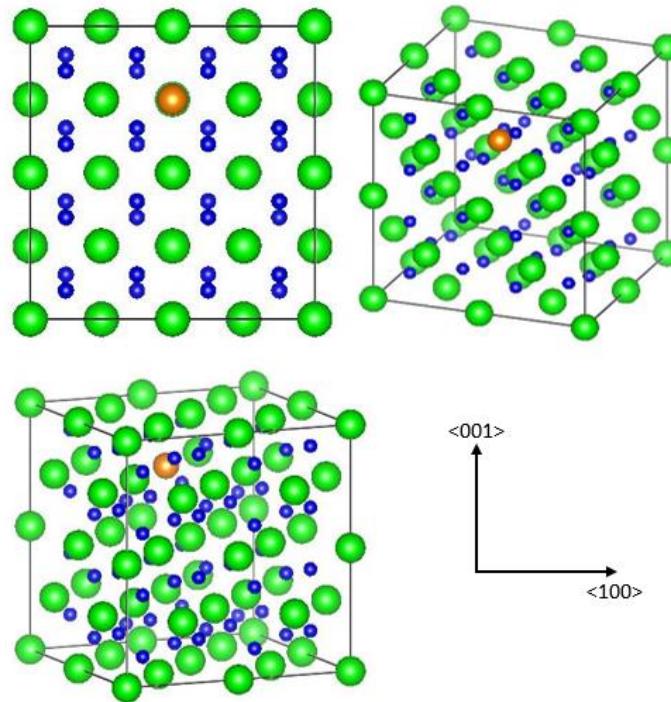
El estado de oxidación que adquiere el Mo en la circonia depende del número de electrones de valencia con el que conforme la red. Computacionalmente, esto se

simula modificando al número de electrones de valencia disponibles en toda la supercelda.

Para el átomo de Mo se tomaron los electrones $4p^6 4d^5 5s^1$ como electrones de valencia. Para las relajaciones iónicas de los sistemas con defectos se usó una malla de puntos k de $2 \times 2 \times 2$ con una energía de corte de 450 eV, junto con el método *Gaussian smearing* y el algoritmo de Gradiente Conjugado. Para determinar la energía total se usó una malla de puntos k de $6 \times 6 \times 6$ con la misma energía de corte, junto con el método del tetraedro con correcciones de Blöch, y se consideró el momento magnético.

3.2.1 Defectos Sustitucionales. Se seleccionó la posición de un átomo de Zr aleatorio en la supercelda y se definió uno de molibdeno en su lugar, pues las posiciones de los átomos son equivalentes dentro de la misma, como ilustra la figura 5. Las cargas producidas para cada estado de oxidación del Mo fueron estudiadas variando el número de electrones totales en el sistema, de acuerdo con las valencias del Mo.

Figura 5. Defecto sustitucional de molibdeno (naranja) en la supercelda.



El átomo de Mo puede tomar estados de oxidación desde 0 hasta +6, gracias a los 6 electrones en su valencia. La carga efectiva de los defectos se calcula como la diferencia entre el estado de oxidación del Mo en la red, respecto al de Zr en la supercelda perfecta.

$$q = (OS_{Mo}) - (OS_{Zr}) = (OS_{Mo}) - (+4) \quad (3.1)$$

Se relajaron las posiciones iónicas del sistema supercelda-defecto hasta alcanzar la configuración más estable, la cual se empleó posteriormente en el cálculo de la energía total. La tabla 1 presenta los detalles de carga y energía total para los defectos sustitucionales evaluados.

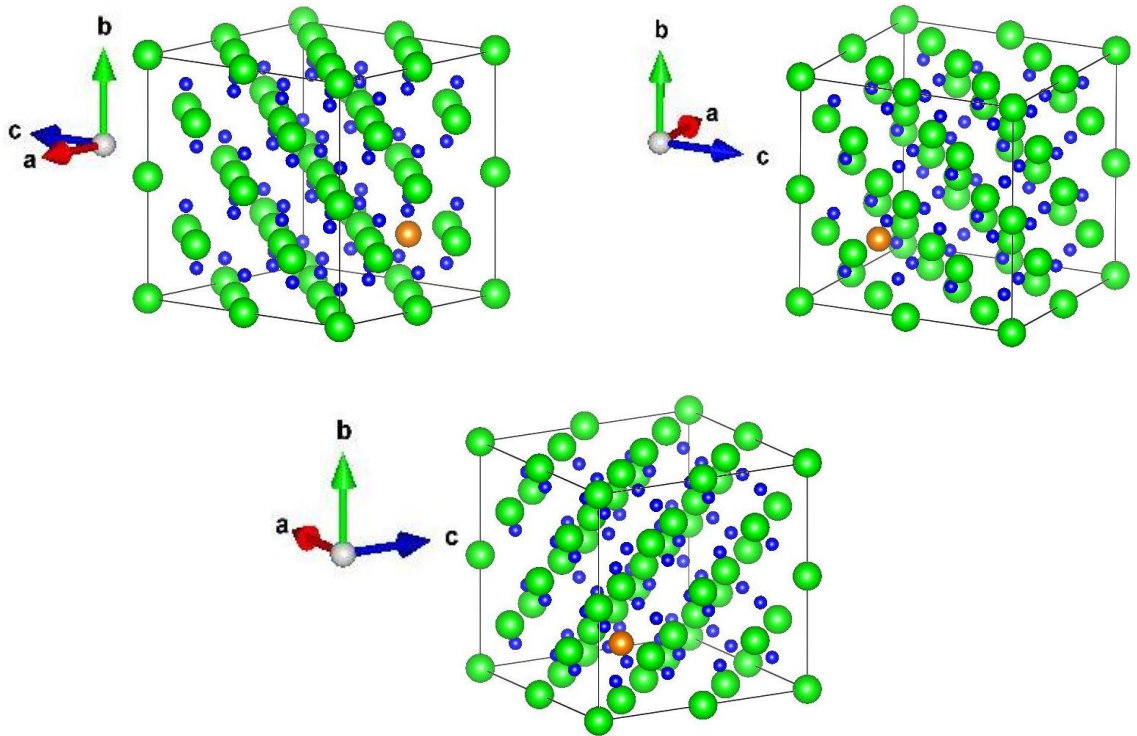
Tabla 1. Estados de oxidación del átomo sustituyente, carga efectiva del defecto formado, notación Kröger-Vink y energía total calculada para los defectos sustitucionales.

OS Mo	Carga del defecto q	Notación KV	Energía total E ^{DFT} [eV]
+6	+2	Mo_{Zr}^{**}	-914.3363
+5	+1	Mo_{Zr}^*	-911.1770
+4	0	Mo_{Zr}^X	-905.8568
+3	-1	Mo_{Zr}'	-899.2323
+2	-2	Mo_{Zr}''	-892.3771
+1	-3	Mo_{Zr}'''	-885.4142
0	-4	Mo_{Zr}''''	-878.6025

3.2.2 Defectos Intersticiales. Para la simulación de los defectos intersticiales cargados se insertó un átomo de Mo en la red de circonia. La subred de zirconio es una forma distorsionada de fcc, por lo cual se consideró únicamente el sitio octaédrico en el centro de la UC convencional como ilustra la figura 6 [18].

En la bibliografía se reporta que los defectos intersticiales tienen altas energías de formación [16, 18], por tal razón no son considerados en algunos estudios. En esta tesis se consideró el análisis del defecto intersticial en el sitio octaédrico, para los estados de oxidación desde +4 hasta 0 únicamente.

Figura 6. Sitio intersticial considerado para el defecto de Mo en la supercelda.



Para este caso, la carga del sitio en que se forma el defecto es neutra, por lo tanto, la carga efectiva del defecto formado será la diferencia entre el estado de oxidación del molibdeno y 0:

$$q = OS_{Mo} - q_i = OS_{Mo} - 0 \quad (3.2)$$

Nuevamente, el sistema relajado se usó como geometría fija para evaluar la energía total de la supercelda con el defecto. La tabla 2 presenta detalles de carga y energía evaluados.

Tabla 2. Estados de oxidación del átomo intersticial, carga efectiva del defecto formado, notación Kröger-Vink para el defecto y energía total calculada para los defectos intersticiales.

OS Mo	Carga del defecto q	Notación KV	Energía total E ^{DFT} [eV]
+4	4	Mo_i^{****}	-936.9118
+3	3	Mo_i^{***}	-932.1773
+2	2	Mo_i^{**}	-927.5374
+1	1	Mo_i^*	-920.4925
0	0	Mo_i^X	-913.4026

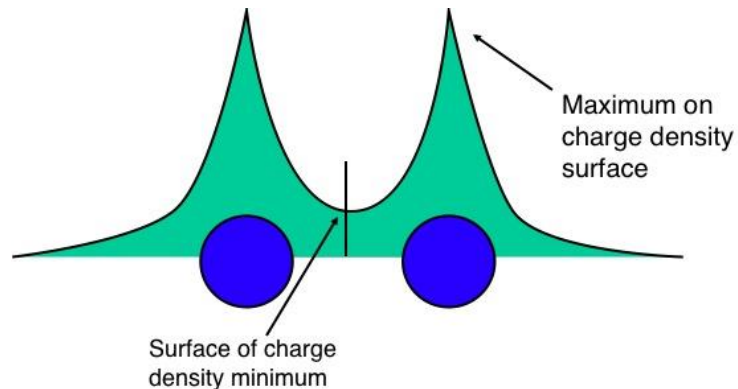
3.3 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Para entender la estructura electrónica de los defectos y su formación, es necesario estudiar la localización electrónica alrededor del mismo. No en todos los casos es posible alcanzar los estados de carga disponibles de un defecto, debido a la deslocalización de electrones o agujeros en las bandas [20, 21, 22].

Se empleó el análisis de cargas de Bader para estudiar la densidad de carga alrededor del ion de molibdeno. También se analizó la magnetización del ion y la densidad de estados del sistema.

3.3.1 Análisis De Cargas De Bader. El análisis de cargas de Bader [39, 42, 43] se fundamenta en una forma intuitiva de dividir las moléculas en átomos, llamada Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés), desarrollada por Richard Bader de McMaster University. La forma de definir un átomo en este esquema, se basa netamente en la densidad electrónica de carga.

Figura 7. Representación de la densidad de carga en una superficie de flux cero.



Tomado de <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>

Para analizar la densidad de carga del sistema, se dividen los átomos en una “superficie de flux cero”, la cual es una superficie bidimensional que representa la intensidad de la densidad de carga, y asocia el mínimo de carga perpendicular a esta superficie con la división entre átomos, como ilustra la figura 7. De esta forma se puede estimar con buena precisión la densidad de carga de un átomo y el volumen que ésta ocupa en una molécula, o un sistema más complejo.

Se empleó el código desarrollado por Henkelman *et. al.* [44] para determinar la carga de Bader en cada uno de los sistemas con defectos estudiados. Para la circonia perfecta se considera un número determinado de electrones, que viene dado por aquellos que se toman como electrones de valencia en los pseudopotenciales. Al sustituir o insertar un nuevo átomo en la red, la carga del sistema se ve afectada, pues adquiere una nueva distribución; esto mismo ocurrirá al modificar el número de electrones en la red.

Tras modificar la cantidad de electrones en la red, es posible analizar la redistribución de carga en todo el sistema o en algún ion en particular, con esto se puede comparar el cambio en la densidad de carga de un ion respecto a los demás, conocer si varió considerablemente o en una medida similar a los demás átomos. La tabla 3 resume las cargas de Bader del ion de molibdeno, para cada defecto cargado correspondiente a los estados de oxidación evaluados.

La localización se evidencia entonces cuando la carga alrededor del ion de Mo cambia notablemente tras agregar o sustraer un electrón a la red; la deslocalización hacia la banda de conducción es el fenómeno contrario, una variación despreciable de la carga de Bader tras la modificación del número de electrones.

Tabla 3. Cargas de Bader para todos los sistemas supercelda-defecto considerados en este estudio.

Defecto	Estado de oxidación	Carga de Bader (e)
Sustitucional		
Mo_{Zr}^{**}	+6	2.469
Mo_{Zr}^*	+5	2.383
Mo_{Zr}^X	+4	2.149
Mo_{Zr}'	+3	1.817
Mo_{Zr}''	+2	1.528
Mo_{Zr}'''	+1	1.479
Mo_{Zr}''''	0	1.503
Intersticial		
Mo_i^{****}	+4	1.933
Mo_i^{***}	+3	1.646
Mo_i^{**}	+2	1.424
Mo_i^*	+1	1.29
Mo_i^X	0	1.209

De los resultados obtenidos se observa que cinco estados de oxidación presentan localización en los defectos sustitucionales. Estos van desde +6 hasta +2, los cuales corresponden a los defectos con cargas desde +2 hasta -2. Los defectos con cargas -3 y -4 presentan deslocalización electrónica en la banda de conducción, ya que la densidad de carga alrededor del Mo no cambia notablemente al agregar más

electrones a la red. Para los defectos intersticiales se consideró que presentan deslocalización los estados de oxidación 0 y +1. Los estados +2, +3 y +4 se consideran con localización electrónica.

Los resultados permiten corroborar que no todas las posibles cargas que puede tomar un defecto de molibdeno presentan tendencia a formarse, y concluir que aquellos defectos con menor número de electrones de valencia tienen mayor probabilidad de presentar localización electrónica. Esta observación es comparable con los resultados reportados en la referencia 16, donde se concluye que los estados de oxidación con localización electrónica para defectos sustitucionales de niobio son +5, +4 y +3, con cargas de Bader 2.6, 2.3 y 2.0, respectivamente. Por último, se observa que puede existir localización electrónica para varios estados de oxidación de los defectos intersticiales en este sitio.

3.3.2 Distribución De Carga Y Densidad De Estados. Los defectos sustitucionales con cargas +2, +1, 0, -1 y -2, corresponden al átomo sin electrones, y la localización de 1, 2, 3 y 4 electrones, respectivamente. Para corroborar los resultados obtenidos por el análisis de cargas de Bader, se observó el momento magnético del ion de Mo y de la supercelda. La tabla 4 resume los resultados.

Tabla 4. Momento magnético de los defectos sustitucionales estudiados. E_F es la energía de Fermi y E_{VBM} es la energía del máximo de la banda de valencia.

Defecto	OS	electrones localizados	Spin neto Mo	Spin neto supercelda	$E_F - E_{VBM}$
Mo_{Zr}^{**}	6	0	0	0	3.916
Mo_{Zr}^*	5	1	0.78	0.92	3.911
Mo_{Zr}^x	4	2	1.61	1.83	2.493
Mo'_{Zr}	3	3	0.916	0.928	2.253
Mo''_{Zr}	2	4	0	0	0.169

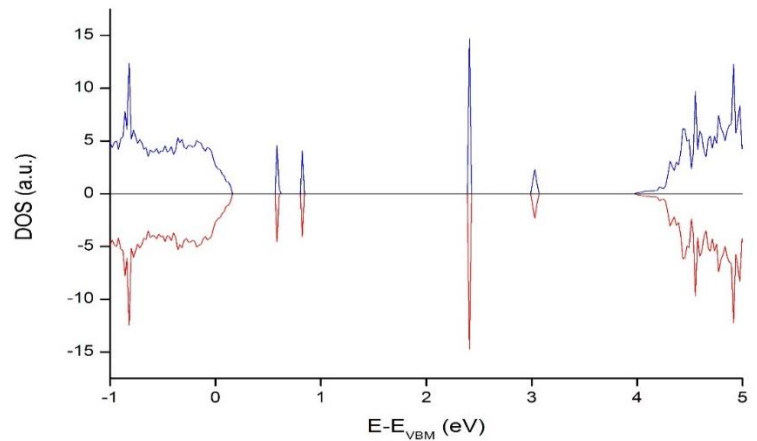
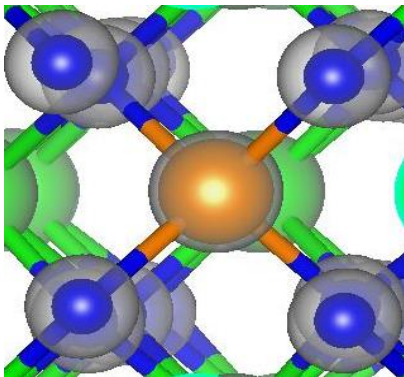
La magnetización crece para los defectos Mo_{Zr}^* y Mo_{Zr}^x debido que los dos electrones agregados toman spin positivo, pues hay orbitales vacíos; sin embargo

en este punto ya están todos ocupados por un electrón. Consecuentemente, los demás electrones agregados toman spin negativo, con lo cual reduce la magnetización.

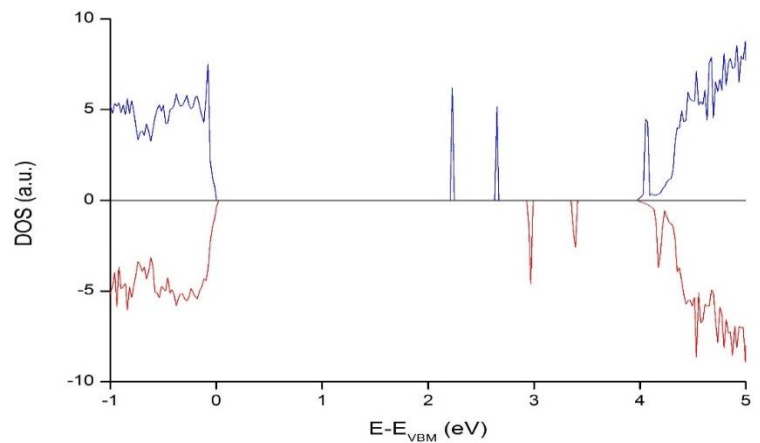
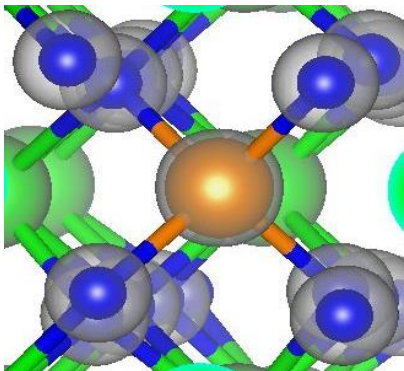
La figura 8 muestra la densidad de estados (DOS) para cada uno de defectos sustitucionales de la tabla 4, respectivamente. Se puede observar que aparecen estados en el *gap* que se forman cada vez más cerca de la banda de conducción, conforme se localizan electrones. En la figura 8 (e) se observa la presencia de un estado en el límite del *gap*, este corresponde al defecto Mo''_{Zr} , tras el cual los demás electrones agregados relajan en la banda de conducción.

Adicionalmente, se presenta una visualización atomística del defecto. La superficie sombreada de gris representa la distribución de la densidad electrónica en los iones.

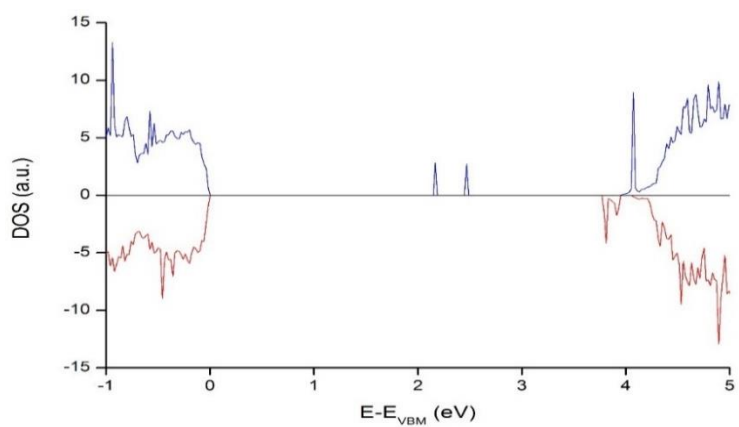
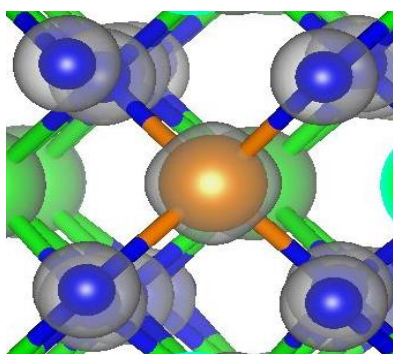
Figura 8. Distribución de la densidad de spin calculada y la densidad de estados DOS correspondiente. Las imágenes ordenadas desde la (a) hasta la (e) representan los estados de carga desde +2 hasta -2. Los átomos en color verde, azul y naranja representan al Zr, O y Mo, respectivamente. Los valores de spin positivo y negativo, representan spin hacia arriba y hacia abajo, respectivamente. Las uniones entre los átomos no representan enlaces.



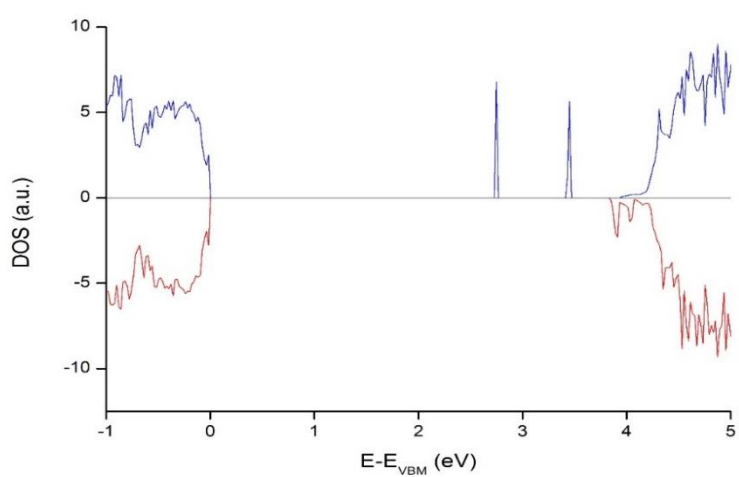
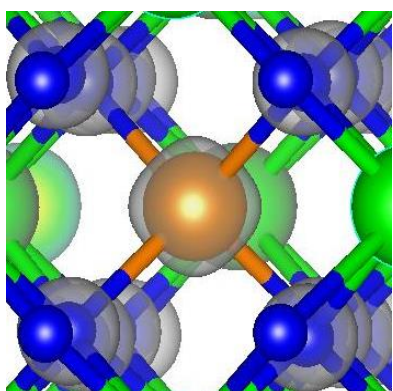
(a) Mo_{Zr}^{2+}



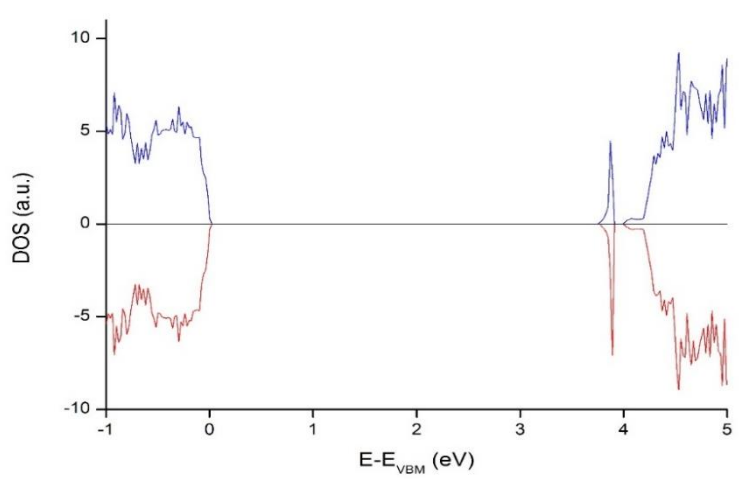
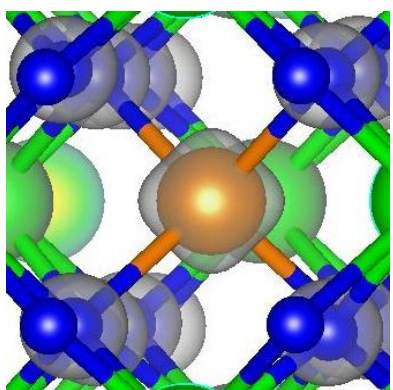
(b) Mo_{Zr}^{+}



(c) $MoZr^x$



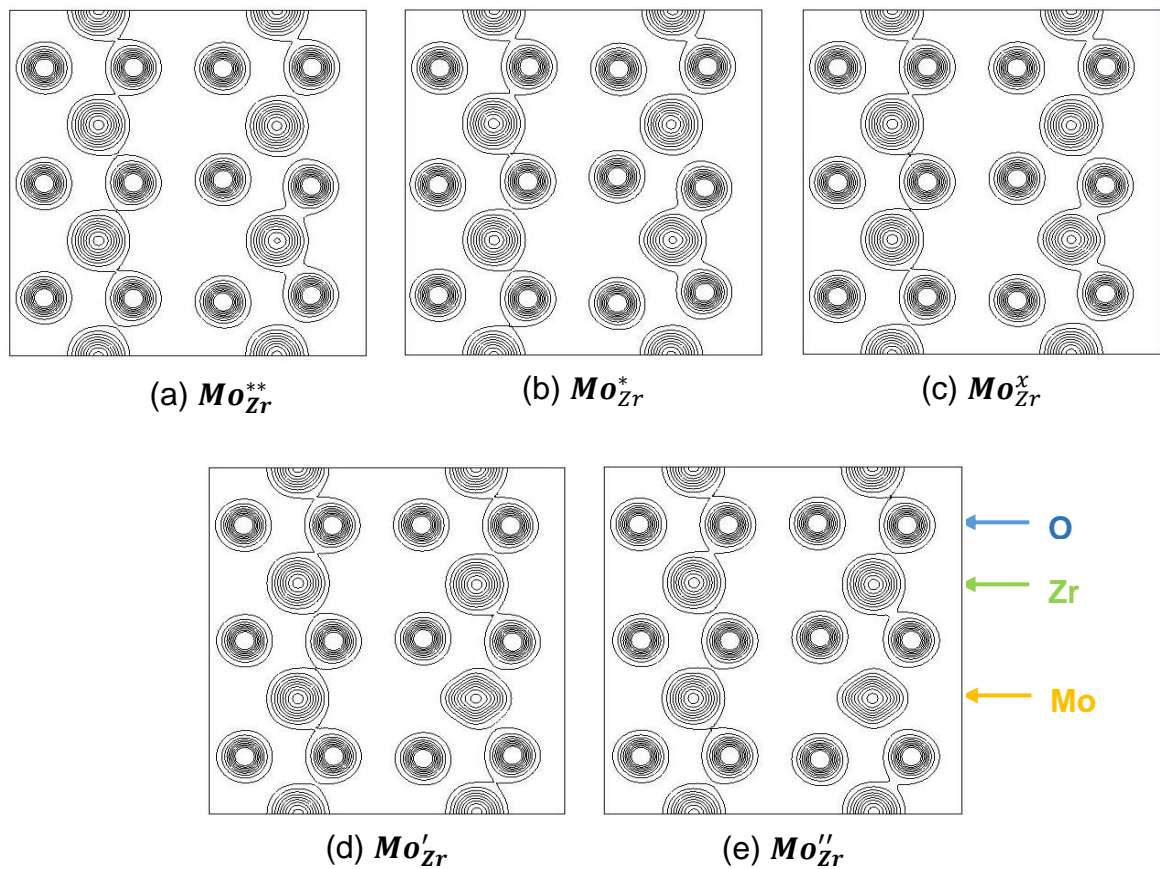
(d) $Mo'Zr$



(e) $Mo''Zr$

Finalmente, se analizó el efecto de la densidad de carga del ion de Mo en los enlaces y posiciones de otros átomos vecinos. La figura 9 muestra la densidad electrónica del átomo de molibdeno y átomos cercanos de zirconio y oxígeno, en el plano (1 -1 0) de la supercelda.

Figura 9. Visualización 2D de la densidad electrónica en el plano (1 -1 0) de la supercelda para los defectos sustitucionales. Las imágenes ordenadas desde la (a) hasta la (e) representan los estados de carga desde +2 hasta -2. Las líneas de nivel fueron graficadas desde 0 hasta 1, con un intervalo de 0.1 electrón/Å³.

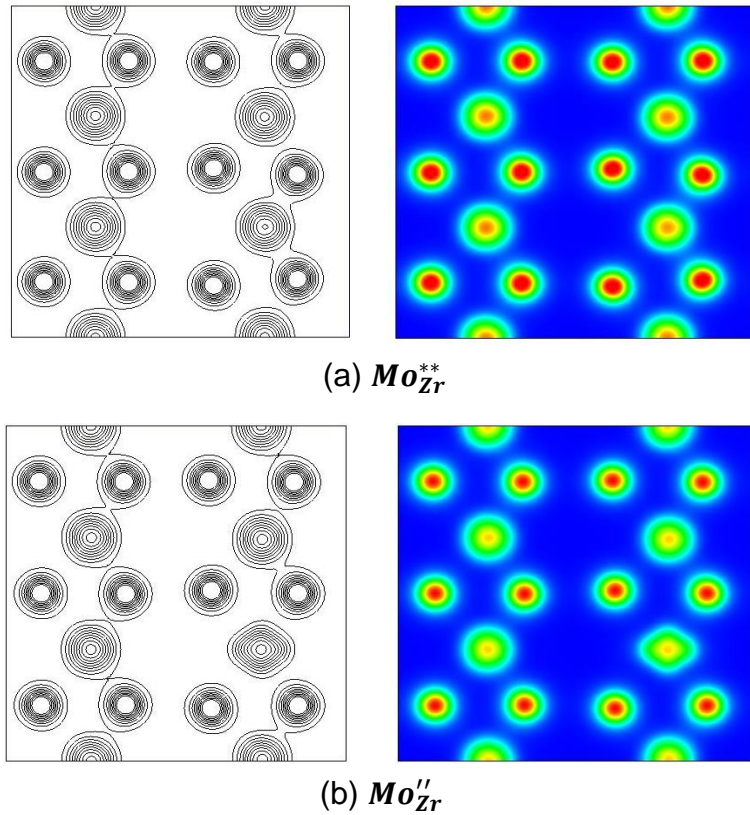


El estado de carga +2 en el molibdeno causa una atracción con los átomos de oxígeno mucho mayor a la que hay entre estos y los átomos de zirconio, por lo cual

se ve una mayor covalencia en el defecto Mo-O, en comparación a la de Zr-O. Al crecer la carga del defecto, lo cual significa incrementar el número de electrones, se presenta el efecto contrario; toma fuerza una repulsión causada por la densidad electrónica, mayor a la tendencia a enlazar.

Esta repulsión se observa con claridad al comparar los planos de densidad de carga de los defectos con carga +2 y -2, en la figura 10. La densidad electrónica del Mo provoca una repulsión con los átomos de oxígeno, lo cual causa una deformación espacial de la forma del defecto. Como consecuencia, parece incrementar la covalencia entre estos oxígenos con los átomos de Zr enlazados.

Figura 10. Planos de densidad electrónica para los defectos sustitucionales con cargas +2 y -2.



3.4 ENERGÍAS DE FORMACIÓN

Para entender los detalles energéticos de la formación de defectos puntuales en la ZrO_2 , se considera un sistema gran canónico de un cristal de circonia, el cual intercambia oxígeno con un reservorio de O con el que está en contacto. La formación de defectos intrínsecos en este conjunto restringido se da exclusivamente por el intercambio de oxígeno con el reservorio [18].

De este esquema se puede definir la energía de formación de un defecto D con carga q como sigue:

$$E_{D,q}^f = \frac{E_{\text{tot}}(D^q) - E_{\text{tot}}(\text{ZrO}_2)}{\delta E(D^q)} - \sum_i \Delta n_i \mu_i + q(E_{VBM} + \mu_F) + E_{MP}(q) \quad (3.3)$$

Donde $E_{\text{tot}}(D^q)$ representa la energía DFT de la supercelda con el defecto, y $E_{\text{tot}}(\text{ZrO}_2)$ la de la circonia perfecta. μ_i es el potencial químico de la especie que constituye el defecto y n_i es la diferencia en el número de átomos de dicha especie, entre la supercelda con defecto y sin éste. E_{VBM} es la energía del máximo de la banda de valencia. μ_F es el nivel de Fermi y $E_{MP}(q)$ es la corrección de Makov-Payne para las interacciones electrónicas entre imágenes periódicas de los defectos cargados [45].

De esta forma, las ecuaciones para determinar las energías de formación para los defectos sustitucionales e intersticiales, respectivamente, son las siguientes:

$$E^f(\text{Mo}_{\text{Zr}}^q) = E^{DFT}(\text{Mo}_{\text{Zr}}^q) - E_{\text{ZrO}_2}^{DFT} + \mu_{\text{Zr}} - \mu_{\text{Mo}} + q(E_{VBM} + \mu_F) + E_{MP}(q) \quad (3.4)$$

$$E^f(\text{Mo}_i^q) = E^{DFT}(\text{Mo}_i^q) - E_{\text{ZrO}_2}^{DFT} - \mu_{\text{Mo}} + q(E_{VBM} + \mu_F) + E_{MP}(q) \quad (3.5)$$

La corrección de Makov-Payne tiene la forma:

$$E_{MP}(q) = q^2 \frac{\alpha}{\varepsilon L} \quad (3.6)$$

Donde α es la constante de Madelung, ε es la constante dieléctrica de la circonia y L es la distancia entre las imágenes de los defectos cargados, la cual equivale a la longitud de la supercelda.

Las energías de formación de los defectos cargados se presentan como función del nivel de Fermi μ_F , el cual puede tomar cualquier valor de la energía del *gap*, por lo que su dominio se define como:

$$0 \leq \mu_F \leq E_{gap}; E_{gap} = E_{CBm} - E_{VBM} \quad (3.7)$$

Donde la energía del *gap* se define como la diferencia entre el nivel mínimo de la banda de conducción (E_{CBm}) y el máximo de la banda de valencia (E_{VBM}). La tabla 5 resume los valores de algunos parámetros de las ecuaciones 3.4 y 3.5 empleados en este proyecto, todos fueron obtenidos de [50], a excepción de la constante dieléctrica [46]. Estos parámetros fueron calculados y comparados con los obtenidos por Youssef en la referencia 20; se encontraron diferencias mínimas entre los valores reportados y los calculados, razón por la cual se toman como referencia en este proyecto.

Tabla 5. Parámetros empleados en el cálculo de las energías de formación de defectos sustitucionales e intersticiales de Mo.

Parámetro	Valor	Unidad
$E_{ZrO_2}^{DFT}$	-909.17646	eV
E_{VBM}	2.86	eV
E_{CBm}	6.73	eV
L	10.4050	Å
ϵ	39.8	-
α	20.4225	-

3.4.1 Potenciales De Las Especies Químicas. Para determinar la energía de formación de los defectos estudiados, es necesario conocer el potencial de las especies involucradas en el sistema, oxígeno, zirconio y molibdeno. Esta sección detalla cómo se obtienen los potenciales de oxígeno y zirconio, y aborda los procedimientos realizados para determinar el potencial del molibdeno.

Al considerar la circonia en equilibrio con un gas de oxígeno, el potencial químico del mismo μ_o se define en términos de la presión parcial P_{O_2} como sigue:

$$2\mu_{O_2}(T, P_{O_2}) = \mu_{O_2}(T, P_{O_2}) = E_{O_2}^{DFT} + \mu_{O_2}^0(T, P^0) + k_B T \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) \quad (3.8)$$

Donde $E_{O_2}^{DFT}$ es la energía total de una molécula aislada de oxígeno calculada por DFT. P_{O_2} es la presión parcial del oxígeno gaseoso. k_B es la constante de Boltzman. $\mu_{O_2}^0(T, P^0)$ es la diferencia entre el potencial químico del O_2 a temperatura de referencia ($T = 0 K$) y la temperatura de interés a la presión de referencia P^0 , la cual es típicamente 1 atm. El término $\mu_{O_2}^0(T, P^0)$ se puede obtener con la aproximación de Finnis *et. al.* a partir de tablas termodinámicas [47, 48].

En este estudio no se consideraron efectos de temperatura y presión, por lo cual se utilizaron condiciones de referencia ($T=0 K$, $P^0=1 atm$) en la ecuación 3.8. Esta consideración significa que se trabaja con el valor máximo del potencial de oxígeno. La ecuación entonces se transforma en:

$$2\mu_{O_2}(T, P_{O_2}) = \mu_{O_2}(T, P_{O_2}) = E_{O_2}^{DFT} \quad (3.9)$$

El potencial de zirconio μ_{Zr} puede ser calculado entonces a partir de la diferencia entre la energía DFT de la circonia perfecta y el potencial del oxígeno previamente calculado. Es necesario aclarar que al trabajar con el valor máximo del potencial de oxígeno, el potencial de zirconio que se obtiene será el mínimo calculable:

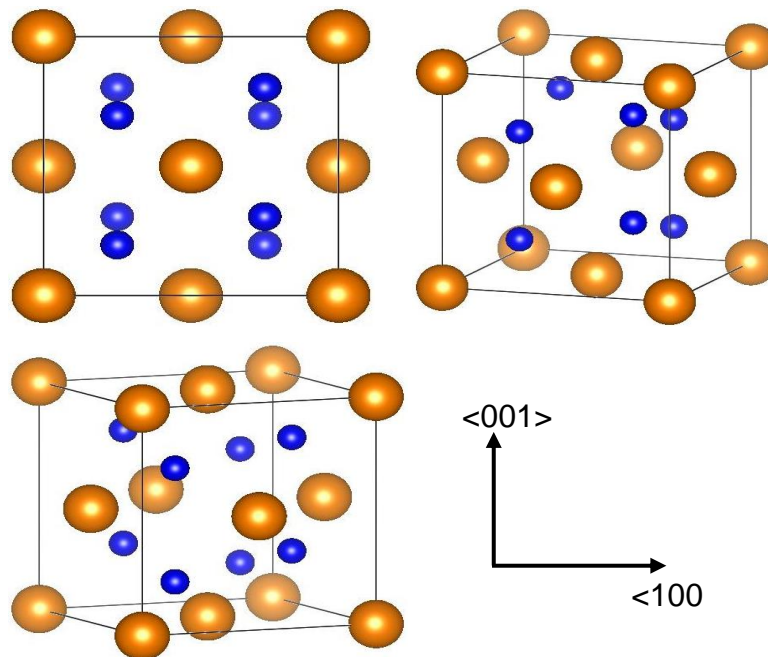
$$E_{ZrO_2}^{DFT} = \mu_{Zr} + 2\mu_{O_2} \rightarrow \mu_{Zr} = E_{ZrO_2}^{DFT} - \mu_{O_2(g)} \quad (3.10)$$

El potencial de molibdeno μ_{Mo} puede ser obtenido a partir del cálculo DFT de una molécula de óxido estable a temperatura de reactor, como se hizo con el potencial de zirconio. En la literatura se reporta al óxido de molibdeno (IV), MoO_2 , como el compuesto que cumple esta condición, por lo que en este estudio se toma como el estado de referencia.

Se debe aclarar que existe la posibilidad de formación de un compuesto $Zr_xMo_yO_z$ durante la oxidación Zr-Mo, el cual sería un estado de referencia más apropiado para el μ_{Mo} de ser confirmado experimentalmente. En falta de dicha confirmación, y considerando la ausencia de diagramas de fase para los compuestos ZrO_2 - MoO_2 , no hay un criterio físico justificable para asumir una fórmula química o estructura cristalina para tal compuesto.

Por lo mencionado anteriormente, el potencial de molibdeno se obtuvo a partir de una celda unidad de MoO_2 tetragonal similar a la de circonia, como ilustra la figura 11.

Figura 11. Celda unidad de MoO_2 utilizada en los cálculos para hallar el volumen de equilibrio del óxido.



Para determinar la configuración estable y la energía mínima del sistema, se hicieron una serie de relajaciones variando las posiciones iónicas y la forma de la celda, para diferentes volúmenes alrededor del valor inicial. Para cada estructura relajada se calculó la energía total de la celda y se graficó como función del volumen.

Las curvas resultantes fueron ajustadas a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [49] para determinar el volumen de equilibrio:

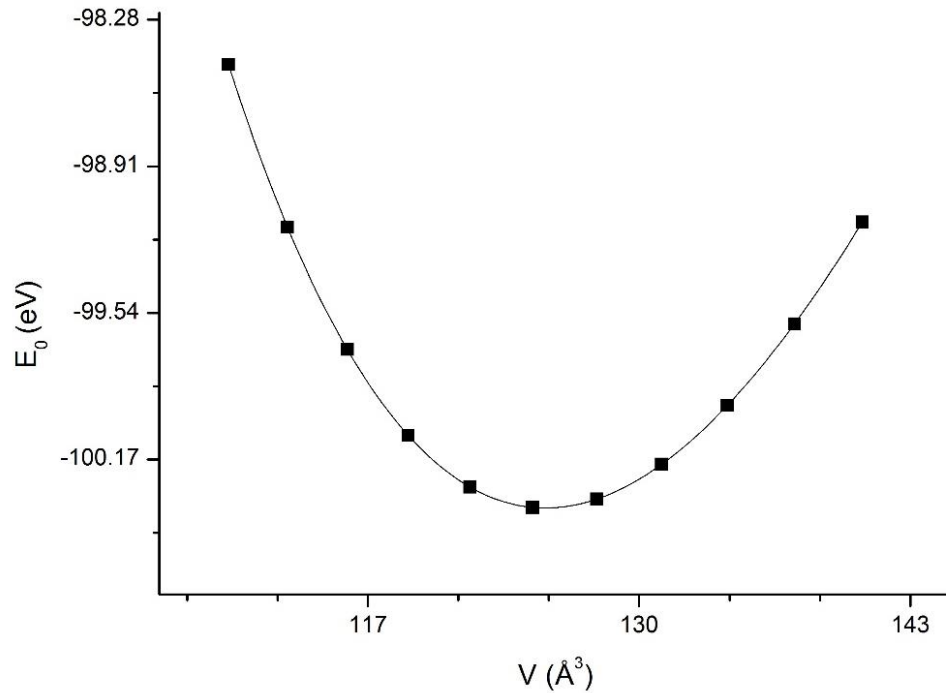
$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.11)$$

Donde V_0 es el volumen de referencia para calcular el ajuste y V es el volumen deformado. B_0 es el módulo de *bulk* y B'_0 es la derivada del módulo de *bulk* respecto a la presión.

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} ; B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.12)$$

Las relajaciones se realizaron con una malla de puntos k de $9 \times 9 \times 9$, con el método de Methfessel-Paxton de orden 2 y el algoritmo de gradiente conjugado. Para el cálculo de las energías totales se empleó el método del tetraedro con correcciones de Blöch. Los resultados se observan en la figura 12. Con el ajuste a la ecuación de estado se obtiene un volumen de equilibrio de 125.5093 \AA^3 y una energía mínima de -100.37829 eV .

Figura 12. Curva Energía DFT vs. Volumen de la celda para MoO₂. Ajuste de Birch-Murnaghan realizado a los diferentes valores de volumen evaluados para determinar la energía mínima, correspondiente al volumen de equilibrio.



Una vez determinado el valor de energía para el óxido de molibdeno, es posible calcular el potencial μ_{Mo} de forma similar al de zirconio:

$$\mu_{Mo} = E_{MoO_2}^{DFT} - \mu_{O_2} \quad (3.13)$$

La tabla 6 resume los potenciales calculados utilizados en este proyecto. Los valores de los potenciales de oxígeno y zirconio fueron comparados con los reportados en la referencia 20.

Tabla 6. Potenciales de las especies químicas involucradas en la formación de los defectos estudiados. Se compara los valores calculados con los reportados en la literatura.

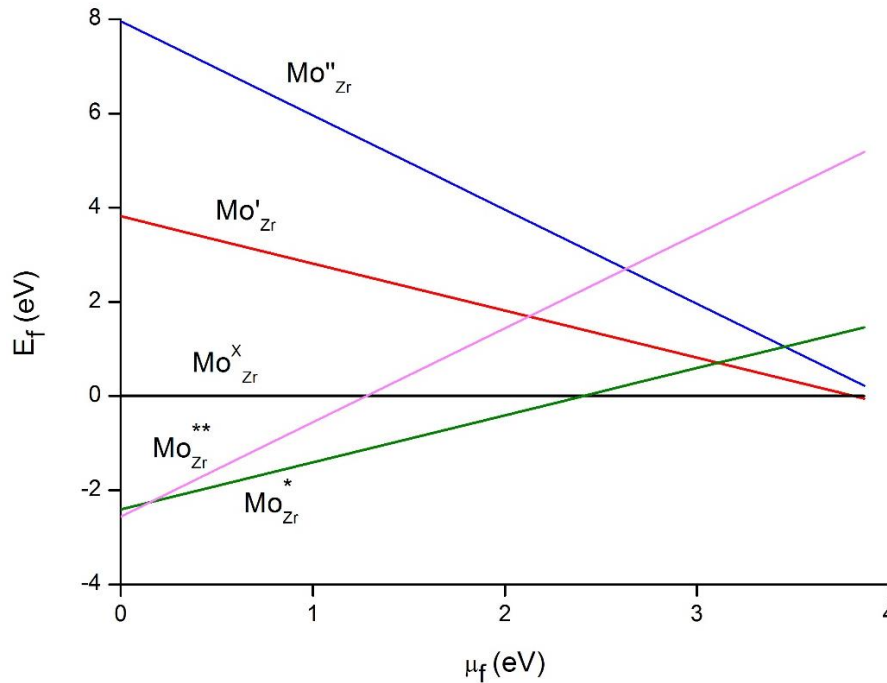
Potencial	Este proyecto	Referencia 20	Diferencia
O	-4.9306	-4.930	-0.0006
Zr	-18.550	-18.560	0.0094
Mo	-15.233	-	-

Una vez calculados los potenciales, es posible graficar la energía de formación de cada defecto que presenta localización, como función del nivel de Fermi μ_F , las figuras 13 y 15 muestran los resultados.

Las energías de formación para defectos sustitucionales muestran que Mo_{Zr}^{**} es estable en el límite de la banda de valencia y para muy bajos valores de μ_F , sin embargo para un gran rango de valores del *gap* predomina Mo_{Zr}^* , seguido por Mo_{Zr}^x . Los defectos con cargas mayores presentan elevadas energías de formación durante todo el rango de valores del nivel de Fermi, aunque Mo_{Zr}' presenta una estabilidad comparable en valores muy cercanos al extremo mayor de μ_F .

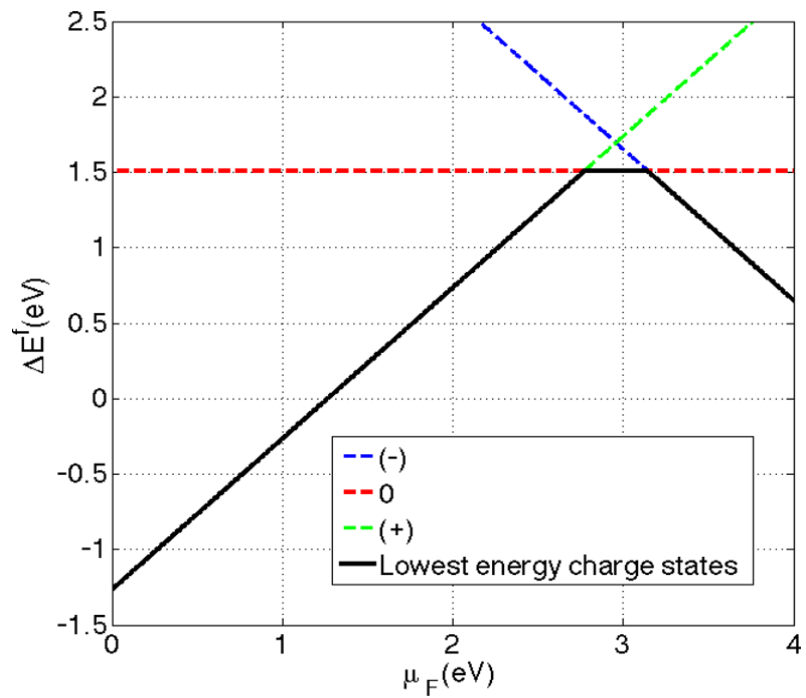
Las energías de formación de los defectos intersticiales muestran valores elevados en comparación a los defectos sustitucionales, en todo el rango del nivel de Fermi, con esto se corrobora lo reportado en la literatura [16,18] sobre los altos valores de E_f . Sin embargo, el defecto Mo_i^{**} muestra cifras comparables con las energías de los defectos sustitucionales, específicamente, valores cercanos a la energía de Mo_{Zr}^{**} . Esta particularidad permite pensar que pueden existir otras especies químicas que constituyan defectos intersticiales con energías de formación similares a las de los defectos sustitucionales. Esto podría dar pie a investigaciones posteriores y en profundidad sobre la estabilidad de diversos defectos intersticiales.

Figura 13. Energías de formación para defectos sustitucionales cargados de Mo en circonia tetragonal.



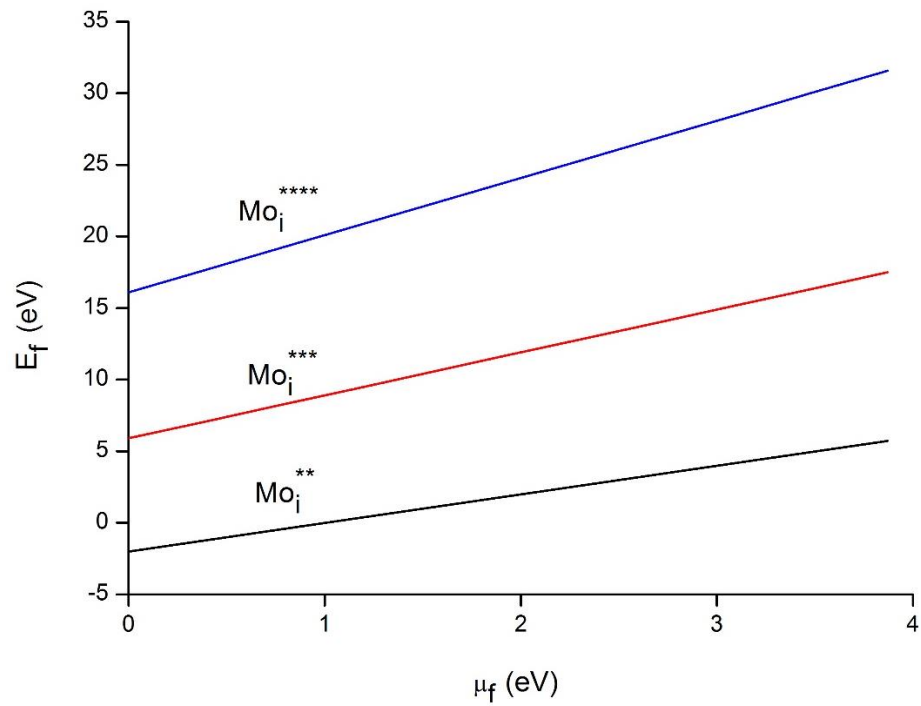
Es posible comparar las energías de formación del molibdeno sustitucional con las obtenidas para el Nb en [16]. La figura 14 muestra dichos resultados. Se puede observar que desde el límite de la banda de valencia y en todo el rango de valores de μ_F , los defectos de Mo que constituyen los estados de carga con energía mínima, tienen energías de formación menores. De esto se puede concluir que los defectos sustitucionales de Mo con cargas +2, +1 y 0, tienen mayor estabilidad que el niobio sustitucional con cargas efectivas +1, 0 y -1.

Figura 14. Energías de formación para defectos sustitucionales de niobio con cargas +1, 0 y -1.



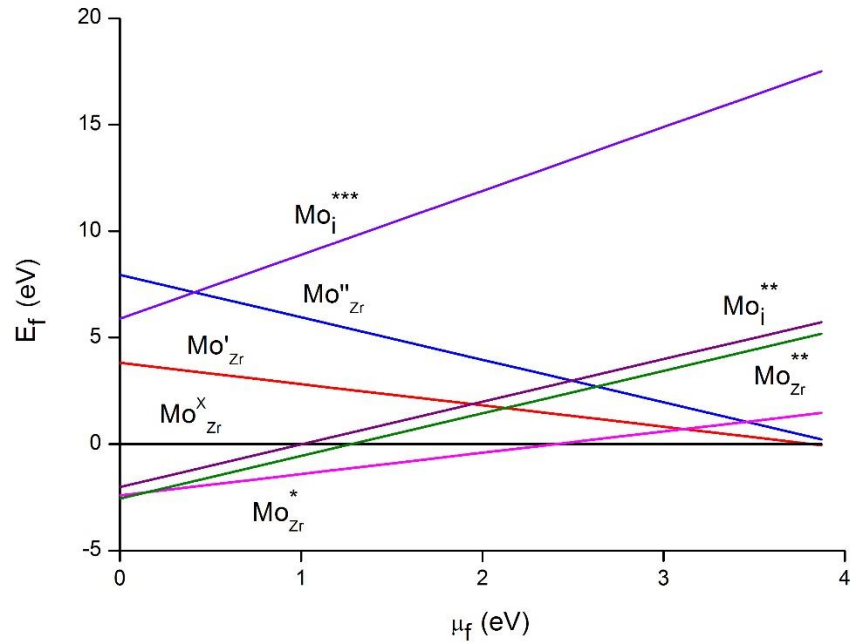
Tomado de Otgonbaatar, U., Ma, W., Youssef, M., & Yildiz, B. (2014). Effect of niobium on the defect chemistry and oxidation kinetics of tetragonal ZrO₂. Referencia 16

Figura 15. Energías de formación de defectos intersticiales cargados de Mo en circonia tetragonal.



La figura 16 ilustra la comparación de las energías de formación de los defectos intersticiales con cargas +2 y +3, con los defectos sustitucionales.

Figura 16. Comparación de las energías de formación de los defectos intersticiales con cargas Mo_i^{**} y Mo_i^{***} , con las energías de los defectos sustitucionales.



Todos los defectos sustitucionales muestran energías de formación considerablemente menores a las de los defectos intersticiales, para todos los valores del potencial de Fermi, a excepción del defecto Mo_i^{**} . Esto se puede comprobar al observar que la mayor estabilidad se alcanza con los defectos sustitucionales de cargas +2, +1 y 0 consecutivamente al incrementar μ_F .

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un análisis basado completamente en cálculos DFT llevados a cabo en el software VASP, sobre el efecto del molibdeno en la formación y estabilización de defectos intersticiales y sustitucionales en circonia tetragonal, con énfasis en estos últimos.

Se mostró que el Mo se disuelve en la T-ZrO₂ en defectos sustitucionales en el sitio del Zirconio en 5 estados de oxidación que van desde +6 hasta +2. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por Youssef sobre el efecto del Nb en los defectos sustitucionales, donde los estados de oxidación +5, +4 y +3 presentaron localización electrónica. Se encontró en común que la localización electrónica en los defectos sustitucionales se da para estados de carga que corresponden a números bajos de electrones de valencia en los iones sustituyentes.

También se comprobó que existe localización electrónica para los estados +2, +3 y +4 del molibdeno como defecto intersticial en el sitio octaédrico en el centro de la celda unitaria convencional. Únicamente los defectos cargados que presentaron localización electrónica fueron considerados para los análisis posteriores.

Adicionalmente, el momento magnético de la supercelda con cada defecto sustitucional permitió comprobar la localización electrónica para cada estado de carga. Además, se observó la aparición de estados dentro del *gap* de la circonia, y la tendencia a presentarse cada vez más cerca del límite con la banda de conducción al incrementar el número de electrones localizados.

Tras lo anterior, se observó la distorsión espacial local en los defectos sustitucionales al incrementar el número de electrones localizados para cada estado de oxidación, y el efecto en el carácter covalente de los enlaces entre átomos de Zr y O vecinos al sitio. Al incrementar la carga del ion sustituyente en comparación al Zr, se produce una repulsión a los átomos de oxígeno enlazantes que se atribuye a la interacción entre las nubes de electrones.

Luego de esto, se calculó el potencial del Mo para emplear en las ecuaciones de energías de formación, a partir del óxido de molibdeno (IV) como estado de referencia. Se llevaron a cabo variaciones del volumen de una celda unitaria tetragonal de MoO₂ mediante cálculos DFT ejecutados en VASP, y se optimizaron los resultados con la ecuación de estado Birch Murnaghan, con lo cual se obtuvo la energía mínima del sistema.

Por último, se estudió la energía de formación de los defectos sustitucionales e intersticiales como función del potencial de Fermi. La línea de energía mínima para los defectos sustitucionales de Mo se forma con los estados de oxidación más bajos, +6, +5 y +4. Ésta además presenta valores menores a la energía mínima de los defectos sustitucionales de Nb. Esto permitiría estimar que los defectos de Mo en ZrO₂ serían más estables que los de Nb.

Se comprobó también que, en general, la energía de formación de los defectos intersticiales de Mo en el sitio estudiado, es más alta en comparación a los defectos sustitucionales. Sin embargo, la energía de formación de los defectos intersticiales correspondientes a los estados de oxidación +2 y +3 es comparable a la de los defectos sustitucionales para valores bajos del potencial de Fermi. Esto sugiere la posible existencia de defectos intersticiales con energías de formación más bajas, para otras especies químicas. Sin embargo, dado el alcance de este trabajo, se anota como consideración para investigaciones futuras.

REFERENCIAS

- [1] International Atomic Energy Agency. (2017) International Status and Prospects for Nuclear Power 2017. GOV/INF/2017/12-GC(61)/INF/8. Recuperado de: https://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC61/GC61InfDocuments/English/gc61inf-8_en.pdf
- [2] Alfaro, M & Vargas, C; (2005), *Energía y Tecnología Nuclear: Discusiones éticas, sociales y ambientales*. Cartago, Costa Rica, Editorial Tecnológica de Costa Rica.
- [3] Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A. V.; Clarke, D. R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, 1901-1920.
- [4] Chroneos, A.; Yildiz, B.; Tarancon, A.; Parfitt, D.; Kilner, J. A. Oxygen Diffusion in Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Electrolyte Materials: Mechanistic Insights from Atomistic Simulations. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 2774-2789.
- [5] Schulz, U., Leyens, C., Fritscher, K., Peters, M., Saruhan-Brings, B., Lavigne, O., Caliez, M. (2003). Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*, 7(1), 73–80.
- [6] Cales, B. Zirconia as a Sliding Material: Histologic, Laboratory, and Clinical Data. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 2000, 379, 94.
- [7] Denry, I.; Kelly, J. R. State of the Art of Zirconia for Dental Applications. *Dent. Mater.* 2008, 24, 299-307.
- [8] J.A.L.ROBERTSON, “Zirconium—an international nuclear material ”, *Journal of Nuclear Materials*, v 100, n 1-3, pp 108-118, 1981.
- [9] Piquin, R., Pablo, Z. (2003). Estimación del comportamiento mecánico de canales refrigerantes irradiados de una central nuclear para su desmantelamiento. SAM sessions 2003.

- [10] Yilmazbayhan, A.; Breval, E.; Motta, A. T.; Comstock, R. J. Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr Alloys. *J. Nucl. Mater.* 2006, 349, 265-281.
- [11] Chen, Y.; Urquidi-Macdonald, M.; Macdonald, D. D. The Electrochemistry of Zirconium in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. *J. Nucl. Mater.* 2006, 348, 133-147.
- [12] Macdonald, D.; Englehardt, G. The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films. *ECS Trans.* 2010, 28, 123-144.
- [13] Rey, Francisco et. al. (2003). Parada de actualización y mantenimiento de la central nuclear Atucha I. *Boletín Energético*, p. 3.
- [14] Maubner, G., Roumiguere, F., Leibold, F., *Evaluation of Coolant Channel K-21 New Design*, CNA 2012.
- [15] Zieliński, A., & Sobieszczyk, S. (2011). Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8619–8629.
- [16] Otgonbaatar, U., Ma, W., Youssef, M., & Yildiz, B. (2014). Effect of niobium on the defect chemistry and oxidation kinetics of tetragonal ZrO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(35), 20122–20131.
- [17] Cox, B. (2005, February 1). Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*.
- [18] Youssef, M., & Yildiz, B. (2012). Intrinsic point-defect equilibria in tetragonal ZrO₂: Density functional theory analysis with finite-temperature effects. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(14).
- [19] Youssef, M., & Yildiz, B. (2014). Predicting self-diffusion in metal oxides from first principles: The case of oxygen in tetragonal ZrO₂. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 89(2).

- [20] Youssef, M.; Yildiz, B. Hydrogen Defects in Tetragonal ZrO Studied Using Density Functional Theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 1354-1365.
- [21] Oba, F.; Togo, A.; Tanaka, I.; Paier, J.; Kresse, G. Defect Energetics in ZnO: A Hybrid Hartree-Fock Density Functional Study. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 245202.
- [22] Shrader, D.; Khalil, S. M.; Gerczak, T.; Allen, T. R.; Heim, A. J.; Szlufarska, I.; Morgan, D. Ag Diffusion in Cubic Silicon Carbide. *J. Nucl. Mater.* 2011, 408, 257-271.
- [23] Cui, C., Gao, Y., Wei, S., Zhang, G., Zhou, Y., & Zhu, X. (2017). Microstructure and high temperature deformation behavior of the Mo-ZrO₂ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 716, 321–329.
- [24] Wrona, A., Czechowska, K., Osadnik, M., Kamińska, M., Lis, M., Bilewska, K., Moskal, G. (2015). *Composite ZrO₂-based cermet material modified with Mo. Solid State Phenomena* (Vol. 237).
- [25] Mistarihi, Q. M., Raj, V., Kim, J. H., & Ryu, H. J. (2017). Thermal conductivity of Mo-reinforced ZrO₂ composites fabricated by spark plasma sintering for inert matrix fuels. *Materials and Design*, 134, 476–485.
- [26] Ng, K. W., Man, H. C., & Yue, T. M. (2008). Corrosion and wear properties of laser surface modified NiTi with Mo and ZrO₂. *Applied Surface Science*, 254(21), 6725–6730.
- [27] Hohenberg, P.; Kohn, W. (1964). Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, 136(3B), B864–B871
- [28] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A)
- [29] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244–13249.
- [30] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- [31] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Software VASP, Vienna. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186.

- [32] G. Kresse, M. Marsman, J. Murthmüller, Vasp the Guide, 2010, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>
- [33] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50.
- [34] Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561.
- [35] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895.
- [36] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953–17979.
- [37] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented - wave method. *Physical Review B*, 59, 1758.
- [38] Phillips, J. C. (1958). Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, 112(3), 685–695.
- [39] Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* 1991, 91, 893-928.
- [40] Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11), 809–824.
- [41] Pässler, R. (2001). Temperature dependence of fundamental band gaps in group IV, III-V, and II-VI materials via a two-oscillator model. *Journal of Applied Physics*, 89(11 I), 6235–6240.
- [42] Sanville, E., Kenny, S. D., Smith, R., & Henkelman, G. (2007). Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 28(5), 899–908.
- [43] Henkelman, G., Arnaldsson, A., & Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), 354–360.
- [44] Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(8).

- [45] Makov, G., & Payne, M. (1995). Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Physical Review B*, 51(7), 4014–4022.
- [46] Dwivedi, A., & Cormack, A. N. (1990). A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia. *Philosophical Magazine A*, 61(1), 1–22.
- [47] Finnis, M. W., Lozovoi, A. Y., & Alavi, A. (2005). THE OXIDATION OF NIAL: What Can We Learn from Ab Initio Calculations? *Annual Review of Materials Research*, 35(1), 167–207.
- [48] M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables (American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1998)
- [49] Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11), 809–824.
- [50] Kniznik, L., Forti, M., Gargano, P., Alonso P. (no publicado).

BIBLIOGRAFÍA

Dyment, F., Iribarren, M., Pérez, R., Balart, S. (1993). *Difusión En Sólidos*. Buenos Aires, Argentina. Instituto de Tecnología Sabato

Monty. A. (1993). *Defectos en Cristales*. Buenos Aires, Argentina. Instituto de Tecnología Sabato

Okamoto, H., ASM international. & Asm international. (2016). *ASM handbook: Volume 3*. Materials Park, Ohio: ASM International.