

Estudio ab initio de propiedades electrónicas y estructurales de nanopartículas de SnO₂ bajo presión

Ab initio study of electronic and structural properties of SnO₂ nanoparticles under pressure

Claudio Ariel Ponce Altamirano¹, María de los Angeles Caravaca²,
Ricardo Antonio Casali¹

¹ Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura – Universidad Nacional del Nordeste. CP: 3400 – 379-4473930, Corrientes, Corrientes. Argentina.

e-mail: arielponc@gmail.com; rac@exa.unne.edu.ar

² Departamento de Físico Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Nordeste – Resistencia, Chaco, Argentina.

e-mail: caravaca.maria@gmail.com

RESUMEN

El óxido de estaño (SnO₂) tiene importantes aplicaciones, entre ellas como material de elección en el desarrollo de sensores de gases. Cuando el tamaño de partícula (NP) se reduce a la nanoescala, se observa un apreciable incremento en la eficiencia de dichos sensores, mejorando la sensibilidad y disminuyendo su temperatura de trabajo. Por este motivo, es esencial investigar su comportamiento a escala nanométrica. A partir de cálculos ab-initio, se determinaron las energías totales y de formación de superficie de nanopartículas de SnO₂ con diferentes concentraciones y tamaño alrededor de 2.5 nm. El análisis muestra que, en el rango de presiones externas aplicadas de 0 a 10 GPa, la estabilidad estructural de las nanopartículas aumenta con el incremento de la concentración. Desde el estudio de los diagramas de desplazamientos atómicos fue posible determinar una región denominada núcleo cristalino y una capa distorsionada en la NP. Teniendo en cuenta la importancia para la detección del tamaño de las NP mediante difracción de rayos-X (DRX), se halló el tamaño del núcleo cristalino a P= 0 GPa, los cuales midieron 1.46 nm para concentraciones 1.9, 2.0 y 2.2 respectivamente. Este núcleo no fue visualizado para presiones de 5 y 10 GPa, y sus dimensiones fueron confirmadas mediante la observación de las densidades de estados electrónicas (DOS) de diferentes regiones en cada NP.

Palabras clave: SnO₂, presión, propiedades electrónicas, estructural, primeros principios.

ABSTRACT

Tin oxide (SnO₂) has important applications, including as an elective material in the development of gas sensors. These devices improve their sensitivity and decrease their work temperature when the nanoparticle size is in the nanoscale order. Therefore, the gas sensor raises its efficiency noticeably. For this reason, the research of behavior at the nanoscale is essential. The total and surface formation energies of SnO₂ nanoparticles (NPs) were determined by means of ab initio calculations at different concentrations and size near to 2.5 nm. The analysis shows that at higher concentration, higher structural stability is reached, in the range of 0 to 10 GPa (applied external pressures). In addition, it was possible to define a crystalline core region and a distorted layer in the NP by way of the atomic displacement study.

Taking into account the importance of detecting the NP size by X-ray diffraction (XRD), the crystalline core dimension was estimated at 0 GPa. We obtained crystalline cores of 1.46 nm in the case of 1.9-, 2.0- and 2.2-concentrations, while this core was not observed at pressures of 5 and 10 GPa. Observing different regions in the densities of electronic states (DOS), we confirmed the core sizes in each NP.

Keywords: SnO₂, pressure, electronic properties, structural, ab-initio.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de estaño (óxido estánico SnO_2) es un material con importantes aplicaciones tecnológicas, tales como celdas solares [1], sensores de gases y elementos opto-electrónicos [2]. Es el elemento más frecuentemente utilizado en sensores de gases de alta sensibilidad por sus variaciones en la conductividad eléctrica. Cuando es utilizado en forma de polvo nanoestructurado, la eficiencia del sensor se incrementa significativamente, mejorando la sensibilidad y disminuyendo la temperatura de trabajo [3]. Es bien conocido que el SnO_2 cristaliza, a temperatura y presión ambiente, en la estructura rutilo con simetría $P4_2/mnm$; mediante la aplicación de presión externa transiciona a la fase Cl_2Ca . Ésta es una transición de segundo orden ferroelástica asistida por el ablandamiento del fonón B_{1g} [4].

Cuando es utilizado como sensores de gases, las NPs de SnO_2 pueden adsorber moléculas del gas con el que interactúa, esto produce un cambio en el ancho de la banda prohibida de la densidad electrónica, y por lo tanto un cambio en la conductividad eléctrica. Hay dos tipos de adsorción, la fisiorción y la quimisorción. La quimisorción del oxígeno provoca cambios en la concentración de oxígeno de las NPs [3]. En el presente trabajo se determina la estabilidad relativa de las NPs en función de la presión, para tres condiciones de interés: a) con defecto de oxígenos (concentración $c=1.9$), b) estequiométrica ($c=2$) y c) con exceso de oxígenos ($c=2.2$). Además, mediante el análisis estructural se trata de definir un posible cambio de fases con la presión externa aplicada [5] y el tamaño del núcleo cristalino en cada caso. El conocimiento de las densidades de estado de las NPs resulta ser una herramienta para determinar el tamaño del núcleo cristalino y además permite establecer las propiedades electrónicas de las mismas.

En este trabajo, a partir de cálculos *ab initio*, se estudian las energías totales y de formación de superficie de nanopartículas (NPs) de SnO_2 , también el comportamiento de las NPs bajo presiones aplicadas en el rango de 0-10 GPa y se estima el tamaño del núcleo en cada caso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Cálculos de primeros principios

El código SIESTA [6] es utilizado en este trabajo para el cálculo de las energías, fuerzas y tensiones en los sistemas estudiados, resolviendo las ecuaciones mecánico-cuánticas. Los cálculos de primeros principios se realizan en el marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT), en la aproximación de la densidad local (LDA). Con este método se determina la energía en forma autoconsistente y las fuerzas en los átomos mediante el teorema de Hellman-Feynman [7,8]. La interacción entre electrones y núcleo iónico son simuladas a través de pseudopotenciales optimizados conservadores de la norma del tipo Troullier-Martins [9] que fueron expandidos en la forma de Kleinman-Bylander [10]. Los potenciales de intercambio y correlación fueron tenidos en cuenta según la aproximación de Ceperley-Alder [11] con la parametrización de Perdew-Zunger [12]. Este método ha demostrado predecir con éxito el estado fundamental, fases de altas presiones, y propiedades elásticas de óxidos del grupo IV como HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 [13,14], además ha predicho con un buen acuerdo los cambios en las propiedades elásticas y en los fonones en la transición de fase de SnO_2 rutilo a CaCl_2 [4].

Todos los cálculos son implementados mediante el código SIESTA con un corte en las funciones de onda de 120 Ry. Los cálculos se realizan en el espacio recíproco, teniendo en cuenta solamente el punto del centro de zona. Las energías fueron convergidas hasta un valor de 0.1 meV por fórmula unitaria, con las fuerzas máximas sobre cada átomo del orden de 0.2 eV/Å. El conjunto base se construyó utilizando orbitales pseudoatómicos (PAO) del tipo Sankey-Niklewski [15]. En resultados previos [16] los pseudopotenciales para los átomos en el compuesto SnO_2 revelaron la necesidad de la inclusión de electrones 4d en el *core* del Sn para mejorar los resultados del volumen de equilibrio, estructura electrónica y estructura de banda de fonones, respecto de la inclusión en valencia de estos electrones. El acuerdo de los resultados previos con valores experimentales son el fundamento para la utilización del método en este trabajo.

2.2 Construcción de supercelda y nanopartículas

A partir de una celda de la fase rutilo del SnO_2 con 6 átomos, la cual fue optimizada mediante la técnica de gradiente conjugado [17], se construyó una supercelda de 2940 átomos. Las NPs fueron generadas mediante la selección de átomos de la supercelda que se encuentren inscritos en una esfera del tamaño de la NP buscada. Luego, para obtener la concentración deseada de la NP, se agregaron la cantidad necesaria de átomos de oxígeno o estaño que se encuentran en las posiciones más próximas a la esfera.

Para simular las partículas aisladas, se inscribieron los átomos de la misma en una celda cúbica sim-

ple; el tamaño de la celda es el necesario para evitar la superposición de las funciones de onda pseudo-atómicas entre átomos pertenecientes a NPs de otras celdas. En este caso una estimación de la distancia de separación mínima está dado por dos veces el valor del radio de corte r_c de los orbitales.

Los cálculos se realizaron para presiones externas aplicadas de 0, 5 y 10 GPa sobre NPs de concentraciones 1.9, 2.0 y 2.2.

En cada caso se estudió la estabilidad relativa de las NP a partir de las energías total y de formación de superficie. El grado de desorden de la NP y existencia de una región denominada “core/núcleo” en la NP, fue también analizada. La determinación del tamaño del núcleo se realizó mediante el estudio de los desplazamientos atómicos y las densidades de estado proyectadas sobre diferentes sitios atómicos (PDOS), aplicados a diferentes regiones dentro de la NP.

3. RESULTADOS

3.1 Determinación de la energía total y de formación de superficie

El cálculo de la energía total del sistema se realizó mediante el código SIESTA. La estabilidad relativa puede determinarse a partir de la energía libre de Gibbs de formación. La energía de formación por unidad de superficie se obtiene a partir del conocimiento de la energía total de la NP (G^{nano}) y los potenciales químicos de las especies atómicas constituyentes. La estructura más estable es aquella que minimiza la energía libre superficial [9]

$$\gamma(T,P) = \frac{1}{A} [G^{\text{nano}}(T,P,N_{\text{Sn}},N_{\text{O}}) - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}}(T,P) - N_{\text{Sn}}\mu_{\text{Sn}}(T,P)] \quad (1)$$

Donde A , μ_{O} y μ_{Sn} son el área de la superficie y los potenciales químicos de las especies O y Sn respectivamente, N_{O} y N_{Sn} son los números de átomos de las especies O y Sn en la NP respectivamente.

En la Figura 1.a-c se observan las nanopartículas estudiadas y sus configuraciones de equilibrio para presión 0, 5 y 10 GPa.

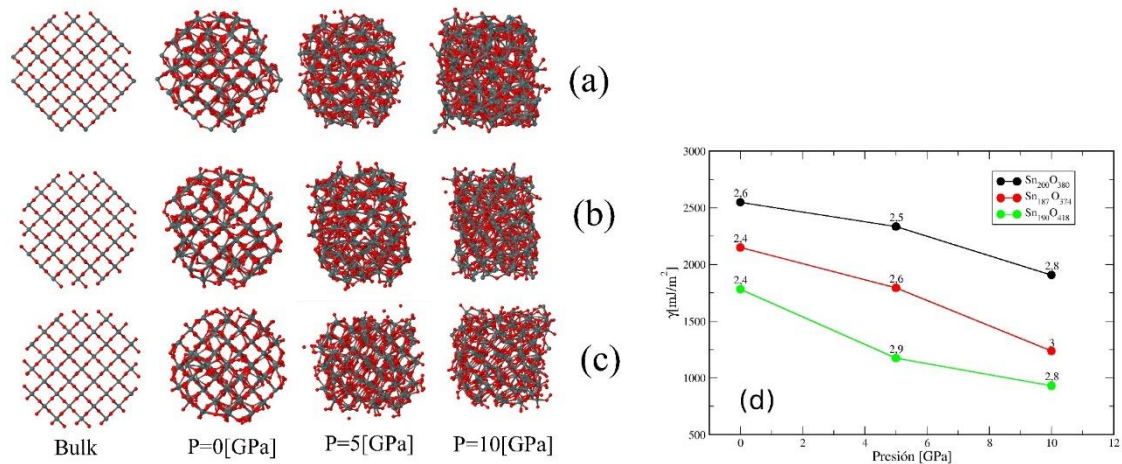


Figura 1: Representación de las NPs estudiadas (a-580, b-561 y c-608 átomos) y sus configuraciones de equilibrio para 0, 5 y 10 GPa. (d) Variación de la energía de formación de superficie γ en función de la presión externa aplicada en el rango de 0 a 10 [GPa]. Los números sobre cada punto indican el tamaño de la partícula en nanómetros. El estudio se realizó en partículas casi esféricas de concentraciones 1.9, 2.0 y 2.2.

La Tabla 1 resume las energías totales y de formación de superficie en los procesos de compresión y descompresión, como así también el número de átomos, concentración y tamaños de las partículas.

Tabla 1: Energía total E_{TOT} [eV], energía de formación de superficie γ [mJ/m²] y tamaño aproximado de las NP a las diferentes presiones aplicadas.

NP	PRESION [GPa]	E_{TOT} [EV]	γ [mJ/m ²]	TAMAÑO [nm]
Sn ₂₀₀ O ₃₈₀	0	-184142,388	2548,027	2,6
	5	-180259,640	2333,685	2,5
	10	-199588,263	1906,897	2,8
Sn ₁₈₇ O ₃₇₄	0	-184200,688	2548,027	2,4
	5	-180325,141	2149,187	2,6
	10	-199676,014	1238,137	3,0
Sn ₁₉₀ O ₄₁₈	0	-184222,087	1781,508	2,4
	5	-180391,967	1173,982	2,9
	10	-199712,287	930,662	2,8

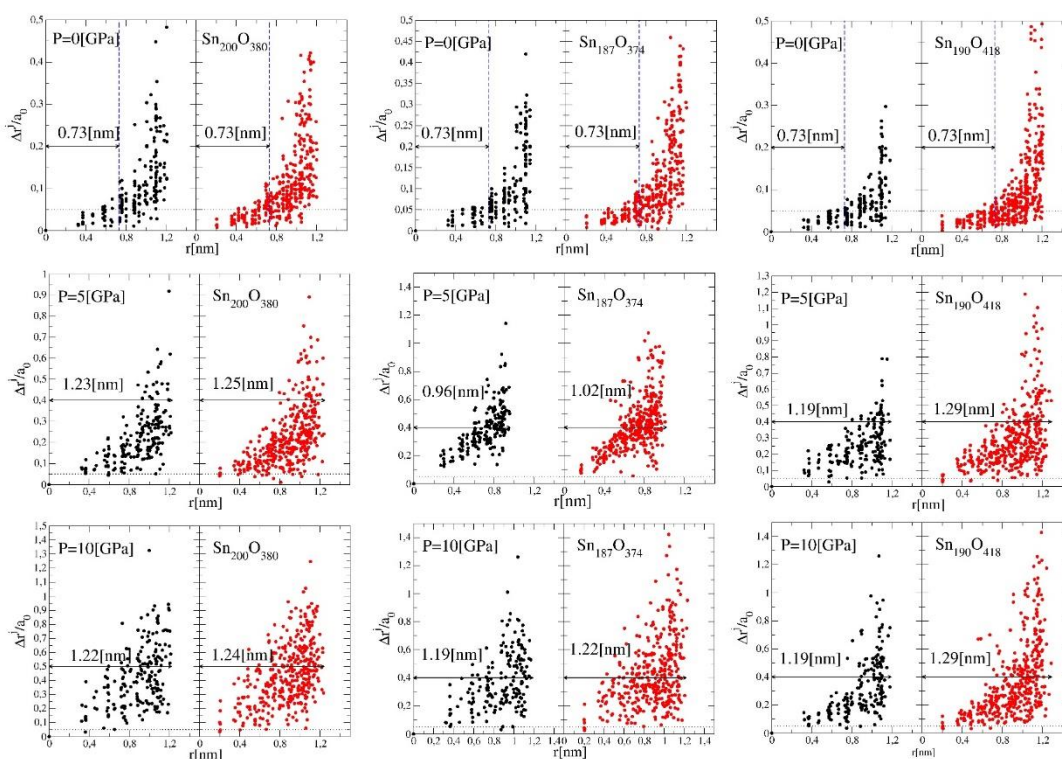


Figura 2: Desplazamientos atómicos relativos a las posiciones en el cristal para las NPs estudiadas y para las presiones aplicadas. Los puntos negros muestran los desplazamientos de la subred de estaño y los rojos aquellos correspondientes a la subred de oxígeno. La línea de trazos horizontal en cada figura determina el máximo desplazamiento para el cual la posición del átomo es considerada cuasi cristalina. La línea vertical (azul) delimita el *core* de la superficie desordenada.

3.2 Energía de formación de las nanopartículas en función de la presión

En la búsqueda de las condiciones de estabilidad de las NPs, se realizaron las determinaciones de la energía de formación de superficie en función de la presión, para concentraciones 1.8, 2.9 y 2.2. En la Figura 1.d se muestran los valores obtenidos de la energía de formación de las NPs para las presiones estudiadas, las energías relativas de formación entre las NPs disminuyen con la presión externa aplicada, además se observa un orden de estabilidad según la concentración de las mismas. Un aumento en la concentración de las NPs implica un aumento en la estabilidad de las mismas desde el punto de vista energético.

3.3 Determinación del tamaño del núcleo cristalino

Para la determinación del tamaño del núcleo con estructura cuasi cristalina se realizaron análisis de los des-

plazamientos atómicos relativos de las coordenadas de cada átomo de la NP con las coordenadas que tendrían esos mismos átomos en el cristal perfecto (para el átomo j , $\Delta r^j(r) = |r_{NP}^j - r_{cristal}^j|$). El límite puesto a los desplazamientos atómicos relativos para determinar el tamaño del *core* es de $\Delta r^j/a_0 < 0.05$, siguiendo el criterio establecido en el trabajo [16]. En la Figura 2 se resumen los resultados obtenidos en las tres NPs y para las presiones estudiadas aquí. La línea punteada horizontal determina el límite de desplazamiento relativo por debajo del cual se consideran las posiciones atómicas equivalentes a las del cristal. Puede observarse la presencia de un núcleo cristalino para las tres nanopartículas sólo a $P = 0$ GPa, con tamaños de 1.46 nm de diámetro en todos los casos, con capas distorsionadas del orden de 0.46 nm de espesor, con lo cual observamos que dichos núcleos no se ven modificados para las variaciones en la concentración estudiadas.

Los tamaños del núcleo cristalino fueron también determinados a partir del estudio de las densidades de estados proyectadas (PDOS), estas densidades de estado se obtuvieron para diferentes regiones dentro de la partícula y se compararon las mismas con la densidad de estados correspondiente al cristal. El núcleo de la partícula queda determinado para aquella región en la cual la PDOS no difiere notoriamente de la DOS del cristal. La Figura 3 resume las PDOS encontradas en las tres NPs. Los estados de átomos en la superficie comienzan a llenar la banda prohibida y producen un ensanchamiento de los picos de la PDOS en la región entre -20 y -15 eV, debido a un cambio en el número de coordinación de los mismos. Estas diferencias permiten estimar el radio del núcleo cristalino.

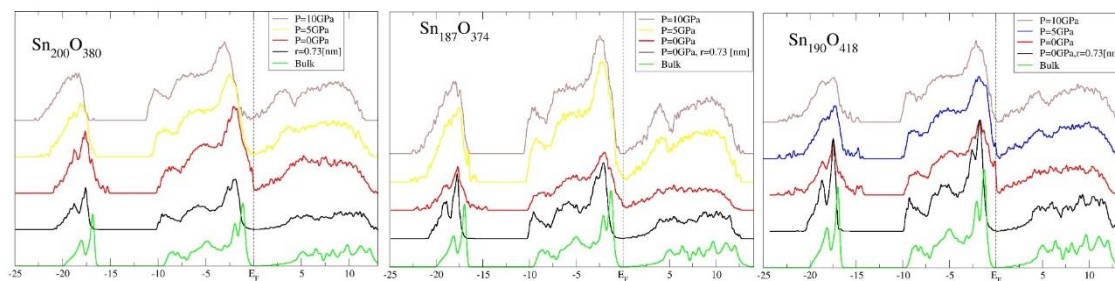


Figura 3: Densidades de estados totales para las NP de $\text{Sn}_{200}\text{O}_{380}$, $\text{Sn}_{187}\text{O}_{374}$ y $\text{Sn}_{190}\text{O}_{418}$, bajo presiones hidrostáticas de 0, 5 y 10 GPa. Las DOS en color rojo a 0 GPa, corresponden a la DOS de la NP después de haber liberado la tensión. Estas son comparadas con las DOS del *bulk* (en verde) y al *core* de la misma, tomado a un diámetro de 1,46 nm y a $P = 0$ GPa.

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado en este trabajo la estabilidad estructural de NPs de SnO_2 en función de la estequiometría, encontrándose mayor estabilidad a mayor concentración c .

Se observa que a $P = 0$ [GPa] las tres NPs conservan una estructura de núcleo cristalino de aproximadamente el mismo tamaño (1.46 nm), esto fue corroborado también en el estudio de las PDOS, donde se conserva la forma de la densidad de estado sólo para átomos que pertenecen a este núcleo cristalino.

Cuando se tienen en cuenta los átomos más externos, se observa que los mismos introducen estados en la banda prohibida, provocando una disminución de la misma. Para presiones de 5 y 10 GPa solamente se observa desorden estructural.

5. AGRADECIMIENTOS

C.A. Ponce es miembro de la carrera del CONICET y agradece apoyo de dicho organismo. R.A. Casali y M.A. Caravaca agradecen el apoyo de SECyT-UNNE a través del proyecto 13F009.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BAI, Y., FANG, Y., DENG, Y., *et al.*, “Low temperature solution-processed Sb:SnO₂ nanocrystals for efficient planar perovskite solar cells”, v. 9, n. 18, pp. 2689-2691, Septiembre 2016.
- [2] YU, X., MARKS, T.J., FACCHETTI, A. “Metal oxides for optoelectronic applications”, *Nature Materials*, v. 15, n. 4, pp. 383-396, Marzo 2016.
- [3] BATZILL, M., DIEBOLD, U., “The surface and materials science of tin oxide”, *Progress in Surface Science*, v.79, n. 2-4, pp. 47-154, Noviembre 2005.

- [4] CASALI, R.A., LASAVE, J. CARAVACA, M.A., *et al.*, “Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO₂ under pressure”, *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 25, n. 13, 135404 pp. 1-11, Marzo 2013.
- [5] ERDEM, I., KART, H.H., CAGIN, T., “High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 587, n. 25, pp. 638-645, Febrero 2014.
- [6] SOLER, J.M., ARTACHO, E., GALE, J. D., *et al.*, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, pp. 2745-2779, Marzo 2002.
- [7] HELLMANN H., *Einführung in die Quantenchemie*. Germany, Deuticke, Leipzig, 1937.
- [8] FEYNMAN R. P. “Force in molecules”, *Physical Review*, v. 56, n. 4, pp. 340-343, Agosto 1939.
- [9] TROULLIER, N., MARTINS, J. L., “Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations”, *Physical Review B*, v. 43, n. 3, pp. 1993–2006, Enero 1991.
- [10] KLEINMAN, L., BYLANDER, D. M., “Efficient form for Model Pseudopotentials”, *Physical Review Letter*, v. 48, n. 20, pp. 1425-1428, Febrero 1982.
- [11] CEPERLEY D. M., ALDER B. I., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Physical Review Letter*, v. 45, n. 7, pp. 566-569, Agosto 1980.
- [12] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, v. 23, n. 10, pp. 5048-5079, Mayo 1981.
- [13] CARAVACA, M. A., CASALI, R. A., “Ab initio Localized Basis Set Study of Structural Parameters and Elastic Properties of HfO₂ Polymorphs”. *Journal of Physics.: Condensed Matter.*, v.17, n.37, pp.5795–5811, Septiembre 2005.
- [14] CARAVACA, M. A., CASALI, R. A., PEREZ, V., *et al.*, “Ab Initio Study of the Elastic Properties of Single and Polycrystal TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ in the Cotunnite Structure”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n.1, 015501 pp.11, Diciembre 2008.
- [15] SANKEY, O. F., NIKLEWSKI, D. J., “Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems”, *Physical Review B*, v. 40, n. 6, pp. 3979-3995, Agosto 1989.
- [16] PONCE, C.A., CASALI, R.A., CARAVACA, M.A., “Ab initio studies of structure, electronic properties, and relative stability of SnO₂ nanoparticles as a function of stoichiometry, temperature, and oxygen partial pressure”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, p. 15604-15617, Mayo 2015.
- [17] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letter*, v. 77, n. 18, pp. 3865-3868, Octubre 1996.