



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

**ESTUDIO DE PROPIEDADES
ELECTRONICAS, ESTRUCTURALES Y
VIBRACIONALES DE CERAMICOS DE
INTERES EN MICROELECTRONICA Y
CELIDAS DE COMBUSTIBLE**

Tesis doctoral presentada por: Lic. Claudio Ariel Ponce Altamirano
para acceder al título de Doctor de la UNNE en Física

Dirigida por el Dr. Ricardo A. Casali



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

**ESTUDIO DE PROPIEDADES
ELECTRONICAS, ESTRUCTURALES Y
VIBRACIONALES DE CERAMICOS DE
INTERES EN MICROELECTRONICA Y
CELIDAS DE COMBUSTIBLE**

Tesis doctoral presentada por: Lic. Claudio Ariel Ponce Altamirano
para acceder al título de Doctor de la UNNE en Física

Dirigida por el Dr. Ricardo A. Casali

El doctorando

El director

Corrientes, Abril de 2013

Estudio de propiedades electronicas, estructurales y vibratoriales de ceramicos de interes en microelectronica y celdas de combustible

Autor: Lic. Claudio Ariel Ponce Altamirano

Director: Dr. Ricardo A. Casali

Texto impreso en Corrientes-Argentina

Editado, abril 2013

Dedicado a mi novia Lorena, quien con su paciencia e incansable ayuda me ha acompañado durante el desarrollo de la tesis. A mis padres, quienes me guiaron por el camino que me trajo hasta aquí.

Resumen

En este trabajo se presentan contribuciones al estudio de propiedades elásticas y termo-acústicas de familia de materiales cerámicos, que son usados como materiales estructurales, en forma cristalina o nano-estructurada y con aplicaciones en pilas de combustible y detectores de gases. La estructura electrónica, calculada con métodos de cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), y cantidades derivadas de esta como ser: energías electrónicas totales y tensor de tensiones de la red, bajo influencias de deformaciones uniaxiales, biaxiales y de corte, fueron usadas para calcular las constantes de rigidez elásticas C_{ij} , para el ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 y en algunos casos (SnO_2) su dependencia con presiones hidrostáticas externas aplicadas. A partir de estas constantes de rigidez elásticas, se determinaron propiedades elásticas (cantidades isotrópicas) de los policristales usando los métodos de Voigt-Reuss-Hill (VRH), como ser el modulo de Young E , de corte G , coeficientes de Poisson ν ; relación frágil/dúctil, propiedades acústicas como ser velocidades de propagación de ondas transversales y longitudinales y finalmente la temperatura de Debye θ_D del compuesto. La anisotropía del módulo de Young en la fase de alta presión Pnma, del TiO_2 y la fase rutilo SnO_2 es aquí presentada, la que ayuda a comprender, entre otras, la estabilidad del compuesto a esfuerzos de distintos tipos (uniaxiales, biaxiales, de corte), y a interpretar medidas experimentales de nano-indentación en nanobelts, nanotubos, etc. mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica, por ejemplo. Toda esta caracterización de los mencionados materiales es de gran utilidad en campos de la Ciencia de Materiales, así como en el desarrollo de microelectrónica (ej. HfO_2 es actualmente usado como dieléctrico en dispositivos nanométricos CMOS con ancho de compuerta

por debajo de los 120 nm), así como al desarrollo de materiales estructurales (ej. ZrO_2 , HfO_2) y pilas de combustible (ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 , CeO_2 o CaO). Estos últimos dispositivos, hacen uso de la disminución del tamaño de grano del material cerámico, para mejorar su rendimiento. Esto se logra construyendo los dispositivos con nano-polvos cerámicos que permiten una sustancial mejora de las condiciones de trabajo del mismo. En el caso de pilas de combustible de estado sólido, cuyo electrolito sólido es construido a partir de polvos cerámicos basados en el ZrO_2 , la miniaturización del grano permite no sólo disminuir la temperatura de funcionamiento, sino aumentar su rendimiento en un 30 % al mejorar el transporte iónico del átomos cargados de $O_{=}$. Este transporte se puede realizar no solo en el cristal, asistidos por vacancias (introducidas por medio de dopantes como Y y Ca), sino a través de la frontera de grano, es decir en la superficie e interfase del grano mismo. Este último proceso no se realiza por medio de movimientos de un sitio a otro asistido por vacancias sino de a *saltos*, mejorando la conductividad iónica. Asimismo, la disminución del tamaño de grano en sensores de gases construidos en base al SnO_2 , que hace uso de la capa de depleción de la zona cercana a la superficie del grano, también aumentan su eficiencia al disminuir el tamaño de grano a escala nanométrica.

Sin embargo, la estructura de estas nanopartículas, su dependencia con la estequiometría y la forma de la misma, aun cuando se usen distintas técnicas para caracterizarlo, que van de la difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopias ópticas IR y Raman, espectroscopias basadas en el estudio de cantos de absorción del Rayos X (EXAFS y XANES), no dan una completa descripción de la estructura interna de la misma: tamaño del núcleo, magnitud de la zona intermedia entre el núcleo y la superficie, relajaciones superficiales, detección de estados de superficie relacionados con enlaces no saturados del oxígeno, su repercusión en las propiedades electrónicas (DOS), por ejemplo, y su dependencia con la forma y terminación de la partícula. La caracterización completa de las nanopartículas, se ve substancialmente mejorada mediante un estudio detallado, mediante la utilización de métodos mecánico-cuánticos, de carácter predictivo, basados en teorías

de muchos cuerpos (DFT), y códigos computacionales de precisión y gran eficiencia, como el SIESTA (Spanish Initiative of Thousand of Atoms) que permitan el abordaje de sistemas con número de átomos del orden del millar.

Esta tarea es un gran desafío y al mismo tiempo requiere de un gran esfuerzo, cuyos resultados y la metodología aquí desarrollada, pretenden contribuir al desarrollo del conocimiento de este campo en nuestro país y a su vez a la fascinante rama de la Física, denominada Materia Condensada.

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a Lorena, a mi familia, amigos y compañeros de trabajo por todo el apoyo incondicional que me han brindado estos años. Por su infinita paciencia, le agradezco de corazón.

En cuanto al desarrollo de la tesis, quiero agradecer al Dr. Ricardo A. Casali, quien me ha dirigido, quien ha sido mi guía, y gran artífice de que esta tesis puede salir adelante. Por haberme recibido en el grupo e impulsado en mi desarrollo científico.

A la Dra. María de los A. Caravaca, por el gran apoyo, por los grandes debates, otra de las personas que fuera indispensable en el desarrollo de esta tesis.

A Julio Miño, por su ayuda en la realización de los cálculos. A los aportes de Lucy Valdez.

Al todo el personal docente, administrativo y científico de la Universidad Nacional del Nordeste por la ayuda brindada.

A las instituciones que de una u otra forma colaboraron en la culminación de esta tesis: por el apoyo económico, al CONICET, y la Secretaría General de Ciencia y Técnica (SeCyT). A la Universidad Nacional del Nordeste, por haberme brindado el lugar de trabajo. Al apo

Claudio Ariel Ponce Altamirano

abril 2013

Índice general

Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XIX
I Introducción Teórica	1
1. Introducción	3
2. Metodología teórica	5
2.1. Generalidades	5
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	8
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	9
2.2.2. Algunos Modelos Relacionados	11
2.3. El Método Kohn-Sham	13
2.3.1. Introducción de las Ecuaciones Orbitales y de Kohn-Sham . .	13
2.3.2. Aproximación de la Densidad Local (LDA)	17
2.3.3. Teoría del Pseudopotencial	19
2.4. Teoría de la Elasticidad	22
2.4.1. El Tensor de las Deformaciones	22
2.4.2. El Tensor de Tensiones	24
2.4.3. Termodinámica de las Deformaciones	25
2.4.4. Ley de Hooke	27
2.4.5. Propiedades Elásticas de los Cristales	29
2.4.6. Notación Matricial	31

ÍNDICE GENERAL

2.5. Propiedades de Simetría	32
2.5.1. Estructuras Cristalinas Tridimensionales	32
2.5.2. Elementos de Simetría y Propiedades Físicas	33
2.6. Propiedades Elásticas de Agregados Cristalinos	34
2.6.1. Métodos de Promediado de las Constantes Elásticas	35
2.6.2. Coeficiente de Compresibilidad y de Corte	38
2.7. Energías de Sistemas Cristalinos	40
II Resultados y Discusiones	43
3. Propiedades de Elásticas y Termoelásticas	45
3.1. Introducción	45
3.1.0.1. Circonia ZrO_2	46
3.1.0.2. Hafnia (HfO_2)	47
3.1.1. Propiedades Elásticas	49
3.1.2. Detalles del Cálculo	52
3.1.3. Determinación de Constantes Elásticas	53
3.1.3.1. Simulación, Resultados y Discusiones: Propiedades Estructurales y Elásticas	55
3.1.3.2. Anisotropías Elásticas	63
3.1.3.3. Propiedades Termoelásticas	65
3.1.3.4. Efectos de la Composición Química en el Carácter del Enlace	70
3.1.3.5. Efectos de las Tensiones Residuales	71
4. Nanopartículas de ZrO_2	77
4.1. Introducción	77
4.2. Metodología Teórica	80
4.2.1. Test del Pseudopotencial en el Cristal Tetragonal (ZrO_2)	82
4.2.2. Modelado de la Nanopartícula	82
4.3. Resultados y Discusión	84
4.3.1. Propiedades Electrónicas	85
4.3.2. Partículas Facetadas	86

4.3.3. Partículas Cuasi-Esféricas	87
4.3.4. Analisis DOS: 190 Atomos	88
4.3.5. Nanopartícula 405 Atomos	90
4.4. Análisis Estructural	91
4.4.1. Partículas Facetadas	91
4.4.2. Partículas Cuasi-Esféricas	94
4.4.3. Análisis Facetadas/Cuasi-Esféricas con Diferentes Tamaños .	96
4.5. Energía de Formación de las Nanopartículas	99
4.5.1. Partículas con Terminaciones Facetadas	101
4.5.2. Partículas Cuasi-Esféricas	104
5. Nanopartículas de SnO₂	107
5.1. Introducción	107
5.2. Método computacional	114
5.2.1. Cálculos <i>Ab initio</i>	114
5.2.1.1. Consideraciones Sobre los cálculos en el Cristal . .	114
5.2.1.2. Propiedades elásticas y dinámicas	115
5.2.1.3. Frecuencias Raman y pruebas en propiedades dinámi- cas del cristal: búsqueda de una base PAO–SZ opti- mizada para la NP	117
5.2.1.4. Construcción de la supercelda y potenciales químicos	117
5.2.2. Energías de Formación y Superficiales	122
5.2.3. Estructura y DOS de la Nanopartícula	124
5.2.4. Cargas de Mulliken en Nanopartículas de SnO ₂	134
5.2.4.1. Partícula Reducida	134
5.2.4.2. Partícula Estequiométrica	136
5.2.4.3. Partícula Oxidada	137
5.2.5. Módulo de elasticidad y vibraciones según modos esferoidales de las nanopartículas	139
6. Conclusiones	143
6.1. Propiedades Elásticas de los óxidos del grupo IV: TiO ₂ , ZrO ₂ y HfO ₂	143
6.2. Anisotropías Elásticas del SnO ₂ y TiO ₂ en la Fase Rutilo y de ZrO ₂ y HfO ₂ en la Ortorrombica	145

ÍNDICE GENERAL

6.3. Nanopartículas de ZrO_2	145
6.3.1. Estructura Electrónica	145
6.3.2. Propiedades estructurales	147
6.4. Nanopartículas de SnO_2	148
Apéndices	151
A. Frecuencias de Vibración en Nanopartículas	153
A.1. Cálculo de modo de vibración de baja frecuencia en nanopartícula.	153
A.1.1. Puntos de alta simetría	154
Bibliografía	157

Índice de figuras

2.1. (a) Sistema Ortorrónico– Clase Cristalina $222;mm2;mmm$ y (b) Cúbico– Clase Cristalina $23;\bar{4}3m;432;m3;m3m$	34
3.1. En la figura se observan los diferentes polimorfos que se obtienen con la variación de la temperatura.	46
3.2. Celda convencional de la fase Pnma (cotunnite). Esferas en gris oscuro representan átomos metálicos. A, B, C y D muestran los átomos sobre los cuales se realiza el mapa de densidad de carga de la figura 3.53.6 .	54
3.3. Relaciones presión-volumen <i>ab-initio</i> calculadas con el código SIESTA en las aproximaciones LDA y GGA. Todos los parámetros de celda y coordenadas atómicas fueron relajadas después de la aplicación de una presión externa. El módulo de compresibilidad y su derivada con la presión, B_0 y B'_0 fueron obtenidos a partir del ajuste a una ecuación de tercer orden (Birch-Murnaghan P-V) [1].	61
3.4. Celda primitiva sujeta a diferentes deformaciones de corte: (a) deformación e_4 , (b) deformación e_5 y (c) deformación e_6	62
3.5. Mapa de contorno de densidades de carga de Pseudovalencia de HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 con LDA, las cuales corresponden al plano conteniendo los cuatro átomos A,B, C y D de la figura 3.2. Los pasos en el contorno son de 0.005 \AA^{-3} y las densidades de carga dentro de los átomos de oxígeno y titanio no son mostrados, puesto que ellos tienen un corte de $0.1 \text{ electrones \AA}^{-3}$	69

ÍNDICE DE FIGURAS

3.6. Un ejemplo de un mapa de contorno de las densidades de la pseudo carga de valencia de HfO_2 , calculadas con SIESTA-GGA, la cual corresponde al plano conteniendo los cuatro átomos A, B, C y D de la figura 3.2. Los saltos en el contorno son iguales a $0.005 \text{ electrones } \text{Å}^{-3}$ y las densidades de carga dentro de los átomos de oxígeno y hafnio no son mostrados, debido a que ellos se encuentran por arriba del corte $0.1 \text{ electrones } \text{Å}^{-3}$	70
3.7. (a) Superficie del módulo de Young direccional y (b) proyecciones a lo largo de planos [001] del SnO_2 y TiO_2 a 7GPa en la estructura rutilo comparadas con resultados experimentales [2].	71
3.8. (a) Módulo de Young direccional $E(l_1, l_2, l_3)$ de SnO_2 en la fase rutilo proyectada en el plano [010] del SnO_2 . (b) Lo mismo pero en el plano [001], todos bajo presión externa de 0, 10 y 12 GPa.	72
3.9. (a) Módulo de Young direccional $E(l_1, l_2, l_3)$ para TiO_2 y HfO_2 en la estructura cotunnite; (b) Módulo de Young $E(l_1, l_2, l_3)$ proyectado en los planos perpendiculares a las direcciones cristalográficas [100],[010] y [001].	74
3.10. (a) Efectos de la presión en el módulo de Young de TiO_2 ortorrómbico, proyectado en planos perpendiculares a las direcciones [100],[010] y [001] de derecha a izquierda, respectivamente.	74
3.11. Módulo de Young $E(l_1, l_2, l_3)$ direccional para el caso de estudio HfO_2 en la fase ortorrómbica.	75
4.1. Ejemplos de partículas de forma cuasi-esférica (a), mostrando su esfera de contorno y facetada, con superficies que pertenecen a la familia de planos con orientaciones (110) y (101) (b). Ambas partículas se muestran sin las relajaciones atómicas.	84
4.2. Imágen 3D de la nanopartícula facetada que incluye 485 átomos. En ella se observa la distancia mínima de separación entre partículas. . .	85

4.3. Densidad total de Estados de las nanopartículas facetadas con 131, 190, 277, 301, 485, 503 y 509 átomos. Entre paréntesis se indican los tamaños de las mismas. Las energías de Fermi E_f están marcadas para su comparación. Las unidades de la DOS se normalizan para el número de átomos. En la parte superior del gráfico se muestra como comparación las DOS del cristal, hecho con una supercelda que incluye una base de 96 átomos, con posiciones atómicas en posiciones tetragonales ideales.	88
4.4. Densidad total de Estados de las nanopartículas cuasi esféricas con 129, 141, 183, 204, 237, 261, 300, 339 y 405 átomos. Entre paréntesis se indican los tamaños de las mismas. Las energías de Fermi E_f están marcadas para su comparación. Las unidades de la DOS se normalizan para el número de átomos. En la parte superior del gráfico se muestra como comparación las DOS del cristal, hecho con una supercelda que incluye una base de 96 átomos, con posiciones atómicas en posiciones tetragonales ideales.	89
4.5. Densidad total de Estados para varios tamaños del núcleo de una partícula esférica de 190 átomos. Las DOS para una dada región del núcleo se obtiene sumando las densidades de estado proyectadas en los átomos dentro de un dado radio. Aquí, se presentan las determinaciones para los radios 0.3, 0.4, 0.6, 0.65 y 0.75 nm, los cuales corresponden a 12, 24, 83, 111 y 190 átomos respectivamente.	91
4.6. La densidad total de estados de varios tamaños de núcleo de una nanopartícula esférica de 405 átomos. La DOS para una región del núcleo dada, se obtiene sumando la densidad de estados proyectada de todos los átomos dentro de un radio dado. Aquí se indican los diferentes diámetros estudiados.	92
4.7. Diagrama correspondiente a desplazamientos absolutos \mathbf{d} del átomo \mathbf{j} , ubicados a una distancia r del centro de la partícula facetada de 509 átomos. Las dos figuras insertas mostradas: (a) la partícula después de la relajación y (b) la misma partícula, después de una relajación de las coordenadas atómicas.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

- 4.8. Diagrama correspondiente a los valores absolutos de los desplazamientos d del átomo j , situado a una distancia r del centro de la partícula de 405 átomos. En la figura hay dos inserciones correspondientes a (a) la partícula no relajada y (b) la misma partícula completamente relajada. 95
- 4.9. Estudio de desplazamientos en función del radio al centro de la nanopartícula, para nanopartículas esféricas (E). Observar en éstas un espesor de capa amorfa de 0.6 nm. También se muestran partículas facetadas (F) aunque con un desorden estructural mucho menor. . . . 96
- 4.10. Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos 98
- 4.11. Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos. 99
- 4.12. Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 509 átomos 100
- 4.13. Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 509 átomos. 101
- 4.14. Energía de formación superficial como una función de la configuración y el tamaño de la nanopartícula. Al lado de cada punto gráfico se representa la estequiometría de partículas. Cuasi-partículas esféricas (aquí se muestra en la curva sólida con marcas triangulares) tienen el ideal $[O]/[Zr] = 2$. La línea punteada corresponde a partículas facetadas con un exceso de átomos de Zr. Resultados de las energías de formación de superficies de ZrO_2 en diferentes orientaciones formuladas por Christensen y Carter [3] con el método de los slabs, también se incluyen para la comparación. Unidades de E_F están en mJ/m^2 . . . 103
- 5.1. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos de $SnO\sqrt{2}$ en la estructura Rutilo. E_f denota el nivel de Fermi calculado. 116
- 5.2. Celda primitiva de la estructura rutilo del SnO_2 116
- 5.3. Energía superficial en función de la presión parcial de oxígeno a (a) 200K, (b) 400K, (c) 600K, (d)800K, (e) 1000K y para distintas concentraciones de oxígeno en la superficie. 123

5.4. Dependencia con la presión parcial de oxígeno y temperatura de la energía superficial de nanopartículas de SnO ₂ reducidas, estequiométricas y con exceso de oxígenos.	125
5.5. Imágen Estequiométrica 3.2 nm	126
5.6. Desplazamientos Nanopartícula 3.3 nm	126
5.7. Nanopartícula 3.3 nm: (a)Desplazamientos en el eje Y, (b) Desplazamientos en el eje Z	127
5.8. Distancia pares de Sn-O según radios de corte en la nanopartícula 3.3 nm	127
5.9. Distancia pares de Sn-Sn según radios de corte en la nanopartícula 3.3 nm	128
5.10. Desplazamientos Nanopartícula 3.4 nm	128
5.11. Nanopartícula 3.4 nm: (a)Desplazamientos en el eje Y; (b) Desplazamientos en el eje Z	129
5.12. Distancia pares de Sn-O según radios de corte en la nanopartícula 3.4 nm	129
5.13. Distancia pares de Sn-Sn según radios de corte en la nanopartícula 3.4 nm	130
5.14. Densidades de estado según radios de corte en la nanopartícula (a) Estequiométrica y (b) Oxidada.	131
5.15. Función de distribución de distancia atómicas de a pares para la nanopartícula 3.2 nm reducida	131
5.16. Relación entre el volumen del núcleo cristalino respecto al volumen de la capa distorsionada según el tamaño de la nanopartícula	133
5.17. Variación de la población de Mulliken de átomos de O y Sn respecto a sus valores en el cristal. (a) Nanopartícula reducida (n=1.89) de 11773 átomos, (b) Nanopartícula Estequiométrica (n=2) de 1239 átomos y (c) Nanopartícula oxidada (n=2.4) de 1309 átomos.	135
5.18. Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1173 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z. (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno.	137

ÍNDICE DE FIGURAS

- 5.19. Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1239 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z . (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno. 138
- 5.20. Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1309 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z . (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno. 139

Índice de tablas

3.1. Parámetros de equilibrio estructural para TiO_2 - Pnma.	57
3.2. Parámetros de equilibrio estructural para ZrO_2 -Pnma.	58
3.3. Equilibrio estructural para HfO_2 en la fase Pnma.	59
3.4. Constantes elásticas calculadas del grupo IV-B: para los óxidos TiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 con la simetría Pnma, comparados con otros cálculos LDA y un modelo de potenciales.	60
3.5. Valores medios de módulo de compresibilidad B_0 , módulo de corte G_0 y módulo de Young E_0 calculados con las fórmulas de Reuss-Voigt-Hill en las aproximaciones LDA y GGA, y comparados con los datos disponibles en la bibliografía. Todos los módulos elásticos se encuentran expresados en GPa.	63
3.6. Factores de anisotropía de corte para óxidos del grupo IV-B. Calculados con las aproximaciones LDA y GGA	65
3.7. Valores de los factores de anisotropía para compresión hidrostática a lo largo de los ejes cristalográficos. Las primeras dos columnas son calculadas de las ecuaciones 3.13 y 3.14.	66
3.8. Coeficientes de Poisson calculados, velocidades transversal, longitudinal y media del sonido, y temperaturas de Debye θ_D para óxidos del grupo IV-B en la aproximación policristalina. A menos que se indique, todos los cálculos fueron realizados con la aproximación LDA.	67
3.9. Propiedades elásticas de rutilo de las fases normales de TiO_2 y SnO_2 a presión normales. Unidades en GPa.	70

ÍNDICE DE TABLAS

3.10. Propiedades termoelásticas en la aproximación policristalina. Coeficiente de compresibilidad B_0 , módulo de Young E , módulo de corte G , velocidades de propagación del sonido transversal v_t y longitudinal v_l , coeficiente de Poisson ν y temperatura de Debye θ_D a presión normal.	73
4.1. Constantes elásticas de la fase tetragonal del ZrO_2 . (Todos en GPa excepto ν .	83
4.2. Parámetros obtenidos en el estudio de nanopartículas facetadas. N_i corresponde al número de átomos de la especie i en la partícula. E_F está en unidades de mJ/m^2	105
5.1. Resultados de cálculos de primeros principios AI y modelo de capas SM para los parámetros estructurales a presión cero de la fase rutilo: constantes de red a y c , volumen de equilibrio V , compresibilidades axiales k_a y k_c , el coeficiente de compresibilidad B y su derivada B' . a y c en unidades de Å , y B en GPa. k_a y k_c en unidades de $10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$, y el volumen del modelo de capas V en Å^3 . Datos experimentales y otros cálculos teóricos son sumados a modo de comparación.	118
5.2. Constantes elásticas C_{ij} calculadas con métodos de primeros principios AI y SM a presión cero y su derivada con la presión C'_{ij} a $P = 0 \text{ GPa}$ en la fase rutilo. Los resultados fueron tomados de un ajuste a un polinomio de segundo grado $C_{ij}(P) = a + bP + cP^2$ donde $a = C_{ij}$ y $b = \frac{dC_{ij}}{dP} _{P=0} \equiv C'_{ij}$. También se muestran en la última columna los resultados de la derivada del módulo de corte $C'_s \equiv (C'_{11} - C'_{12})/2$. Los datos experimentales y teóricos disponibles son sumados para comparación. Las unidades de C_{ij} están en GPa, mientras que C'_{ij} es adimensional.	119
5.3. Fonones centro de zona en SnO_2 estructura rutilo obtenidos a $P=0$ con cálculos AI(DZ y SZ) y cálculos SM, comparados con otras determinaciones teóricas y experimentales. Todas las unidades están en cm^{-1}	120
5.4. Parámetros obtenidos en el estudio de nanopartículas cuasiesféricas. N_i corresponde al número de átomos de la especie i en la partícula. E_F está en unidades de mJ/m^2	124

5.5. Tablas de frecuencias de nanopartículas de SnO₂ para diferentes concentraciones y tamaños 140

Parte I

Introducción Teórica

Para un auténtico escritor, cada libro debería ser un nuevo comienzo en el que él intenta algo que está más allá de su alcance.

Ernest Hemingway

CAPITULO

1

Introducción

Los cerámicos de circonia son materiales de enorme interés tecnológico debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas [4, 5, 6]. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con las distintas estructuras cristalinas que presentan y sus transformaciones de fases. A pesar de que estos cerámicos han sido estudiados por muchos autores, aún existen diversos temas sin comprender y numerosas discrepancias, y además se siguen encontrando nuevas aplicaciones. Por ello, las propiedades básicas de estos materiales siguen siendo objeto de intensa investigación y han sido estudiadas en este trabajo.

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales a través del control de la materia a nanoescala.

La nanoescala hace referencia a dimensiones espaciales cuyo rango se encuentra comprendido entre 1 y 100 nm.

Los materiales nanoestructurados se definen como un volumen sólido conformado por microestructuras de tamaño de la nanoescala o próximos a la nanoescala. Son sólidos que tienen una alta densidad de defectos (bordes de grano, defectos puntuales, dislocaciones, etc.), de modo que la distancia entre defectos vecinos es cercana a las distancias interatómicas.

Debido a este alto grado de desorden los mismos pueden presentar cambios en propiedades observadas a tamaños mayores o bien nuevas propiedades (eléctricas,

1. INTRODUCCIÓN

magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.) [7], por lo que tienen un gran interés tanto básico como aplicado. También se ha encontrado la retención de fases que no son termodinámicamente estables, las cuales en muchos casos tienen mejores propiedades que las estables [7, 8].

Esta categoría de materiales nanoestructurados tiene raíces históricas desde varias décadas atrás, pero hace relativamente poco tiempo se han enfocado nuevos descubrimientos de propiedades únicas debido al tamaño nanométrico.

Al principio de siglo, cuando se revelaron las microestructuras mediante microscopía óptica, se reconoció que los pequeños tamaños de los granos, frecuentemente provocan cambios en las propiedades tales como el aumento de la tenacidad de los materiales. Un ejemplo de la mejora en las propiedades debido a la disminución del tamaño del grano es el endurecimiento observado en aleaciones de aluminio [9]. Hay un gran número de otros ejemplos de microestructuras a tamaños de la nanoescala que mejoran sus propiedades. La densidad de corriente crítica J_c de superconductores comerciales Mb_3Sn es controlada por el tamaño del grano y es inversamente proporcional al tamaño del mismo, incrementando el tamaño de 50-80nm dando altos valores de J_c [10]. El campo de materiales nanocristalinos (o nanoestructurados) tuvo su mayor actividad en la moderna ciencia de materiales gracias a un alto grado de trabajos realizados por Gleiter y colaboradores [9] quienes sintetizaron materiales de granos ultra finos por consolidación in-situ de conglomerados atómicos del orden de la nanoescala. Los tamaños ultra pequeños ($<100\text{nm}$) de los granos en esos materiales nanocristalinos pueden resultar en una mejora dramática (o un cambio) entre un 50% y hasta 20 ordenes de magnitud, dependiendo de las propiedades estudiadas, respecto de las mismas encontradas para tamaños de granos mas grandes ($> 1\mu\text{m}$) en muestras policristalinas o monocristales de la misma composición química. Este es el estímulo para el gran atractivo de esos materiales.

*Para investigar la verdad es preciso
dudar, en cuanto sea posible, de to-
das las cosas.*

René Descartes

CAPITULO

2

Metodología teórica

En este capítulo revisaremos los fundamentos del método de cálculo utilizado en esta tesis, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Solamente se hará una breve exposición de los principios básicos, sin intenciones de discutir los trasfondos matemáticos, puesto que la teoría en sí no es el objeto de esta tesis. A pesar de esto, es necesario establecer el origen y la justificación de las ecuaciones que son luego utilizadas. En la primer sección de este capítulo acerca de la DFT, se enuncian los teoremas fundamentales que constituyen la base de la teoría, y describe las diferentes aproximaciones al término de intercambio y correlación que se ha utilizado.

2.1 Generalidades

Históricamente, los avances en la ciencia de materiales han ocurrido por lo general a través de los laboratorios experimentales, generalmente guiados por métodos empíricos, y con una gran componente de intuición provenientes de la física como de la química, pero en un grado muy bajo de predicciones basadas en modelados numéricos. Pero estas cosas han cambiado hoy día. [11]

La aplicación de cálculos utilizando la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) se ha convertido en una herramienta estandar para problemas de modelado de diversos materiales en física, química, ciencia de materiales y diversas ramas de la ingeniería.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Hay muchos campos dentro de las ciencias físicas y la ingeniería, donde el progreso científico y tecnológico se basa en entender y controlar las propiedades de la materia a nivel de átomos individuales y moléculas.

La teoría de la funcional de la densidad es una aproximación exitosa para encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger que describen el comportamiento cuántico de átomos y moléculas. El uso de esta aproximación ha crecido enormemente.

Imaginemos que estamos interesados en describir las propiedades de alguna colección de átomos, tal como aquellos que conforman una molécula aislada o los átomos que definen el cristal de un mineral interesante. Una de las principales cosas que nos gustaría saber acerca de esos átomos es cuál es su energía y cómo cambia esta energía si realizamos algún movimiento en esos átomos. Para definir dónde están los átomos, deberíamos definir las posiciones de los núcleos y de los electrones del átomo. Al aplicar la mecánica cuántica para la determinación de la energía, observamos que los núcleos atómicos son mucho más pesados que los electrones individuales. Cada protón o neutrón posee aproximadamente 1800 veces la masa de un electrón. Esto significa que los electrones responden mucho más rápidamente a los cambios en sus alrededores que los núcleos. Debido a ello, es posible separar el problema en dos partes: Primero se resuelve, para posiciones fijas de los núcleos, la ecuación que describe el movimiento de los electrones. Para un dado conjunto de electrones moviéndose en el campo producido por un conjunto de núcleos, es posible encontrar la configuración de mínima energía de los electrones. El estado de energía más baja es conocido como *estado fundamental*, y la separación de los núcleos y los electrones en problemas matemáticos separados es la *aproximación de Born-Oppenheimer*.

Si hay M núcleos en las posiciones $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$, entonces es posible expresar la energía del estado fundamental, E , como una función de las coordenadas de los núcleos, $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Esta función es conocida como la *superficie de energía potencial adiabática* de los átomos. Cuando se determina la superficie de energía potencial, es posible responder la pregunta anterior – como los cambios en las posiciones de los átomos afectan la energía del material.

Las simulaciones de primeros principios utilizando la teoría de la funcional densidad en sus aproximaciones LDA (local density approximation) y GGA (generalized gradient approximations), han mostrado que son herramientas útiles y computacionalmente tratables en la física de la materia condensada, y en los últimos años la ciencia de

materiales ha sido mayormente beneficiada, puesto que no solo se realizan simulaciones de materiales estequiométricamente ordenados, sino que las técnicas de primeros principios se han aplicado también al cálculo de materiales con desviaciones de su estequiometría como sólido cristalino, teniendo en cuenta las superficies, impurezas, bordes de grano, y defectos puntuales o extendidos.

En la actualidad podemos decir que se encuentra una división en dos grandes grupos, dentro de la comunidad que utiliza la DFT, en uno de ellos se encuentran los que utilizan los pseudopotenciales y conjuntos de base relativamente simples, y por el otro la gente que utiliza muy complejos, pero eficientes conjuntos de base, tales como el LAPW (linear augmented planewave), LMTO (linear muffin-tin orbital) y otros métodos relacionados. Este último grupo ha dominado la investigación en los metales de transición y sus compuestos.

El desarrollo de algoritmos mejorados, tales como el de Car-Parrinello (CP) y los sofisticados pseudopotenciales ultra suaves han hecho posible el cálculo preciso en sistemas complejos de metales de transición utilizando una base de ondas planas.

No es sorprendente que haya relaciones entre los métodos de pseudopotenciales de ondas planas y el método LAPW, puesto que ambas aproximaciones tienen como punto de partida una base de ondas planas. Además, ambas aproximaciones están motivadas por la observación de que las ondas planas por sí mismas son utilizadas para la solución directa de la ecuación de Schrödinger en el cristal. Esto es debido a que el potencial, y por lo tanto las funciones de onda, varían rápidamente en las proximidades del núcleo. En el método pseudopotencial este problema es evitado reemplazando el Hamiltoniano próximo a los átomos con un pseudo-Hamiltoniano más suave de manera tal que el espectro de energía de valencia es reproducido, pero los estados del core (núcleo atómico más electrones altamente ligados) son eliminados, como así también las variaciones rápidas en las funciones de onda en las proximidades del núcleo. En el método LAPW, las ondas planas son modificadas en las proximidades de los átomos. Esta modificación (la augmentación) es tal que las ondas planas correspondientes a pequeños vectores de onda (\mathbf{G}) pueden producir las variaciones rápidas de las funciones de onda de valencia.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Esta es una teoría importante que uno halla para reemplazar las complicadas funciones de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ y la ecuación de Schrödinger asociada por una densidad electrónica mucho más simple $\rho(r)$ y su esquema de cálculo asociado.

Hay una larga historia de esta teoría, la cual comienza con los trabajos de Thomas y Fermi en 1920. Quienes mediante consideraciones estadísticas pudieron aproximar la distribución de electrones en un átomo.

En el modelo TF, la energía cinética total es (en unidades atómicas):

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871 \quad (2.1)$$

Encontramos aquí primero una de las más importantes ideas de la moderna teoría de la Funcional de la densidad, la *aproximación de la densidad local* (LDA). En esta aproximación, las propiedades electrónicas están determinadas como funcionales de la densidad electrónica aplicando relaciones *locales* apropiadas para sistemas electrónicos homogéneos.

Esta es una aproximación de la energía cinética electrónica en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Si además despreciamos los términos de intercambio y correlación, tomando en cuenta solamente la energía electrostática culómbica de atracción electrón-núcleo y de repulsión electrón-electrón, tenemos, usando

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.2)$$

una expresión de la energía para un átomo, en términos de la densidad electrónica únicamente:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.3)$$

Este es el funcional energía de la teoría atómica de Thomas-Fermi.

Desafortunadamente, este modelo sencillo no funciona bien cuando uno trata con moléculas. Ningún enlace molecular es descripto por el método. Así, sumado al hecho de que la exactitud para átomos no es alta como otros métodos, el método fue

visto como un modelo sobresimplificado de no mucha importancia para predicciones cuantitativas en la física atómica, molecular o del estado sólido.

Sin embargo, la situación cambió con la publicación del trabajo realizado por Hohenberg y Kohn [12]. Ellos probaron los teoremas fundamentales mostrando que para estados fundamentales el modelo de Thomas-Fermi puede ser considerado como una aproximación a una teoría exacta, la teoría de *la funcional de la densidad*.

2.2.1 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

Recordemos que para un sistema electrónico descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4a)$$

en la cual

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.4b)$$

la energía del estado fundamental y la función de onda están determinados por la minimización del funcional energía $E[\Psi]$ de

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.5)$$

y

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.6)$$

Pero para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano; así N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades del estado fundamental (consideraremos estados no degenerados; las degeneraciones no presentan dificultad).

En lugar de N y $v(\mathbf{r})$, el **primer teorema** de Hohenberg-Kohn establece: *El potencial externo $v(\mathbf{r})$ es determinado, junto con una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$* . Puesto que ρ determina el número de electrones, entonces $\rho(\mathbf{r})$ determina también la función de onda del estado fundamental Ψ y todas las otras propiedades fundamentales del sistema. Note que $v(\mathbf{r})$ no se restringe a los potenciales de Coulomb.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Considerando una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para el estado fundamental no degenerado de algún sistema de N electrones.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.7)$$

esta también determina $v(\mathbf{r})$, y de allí todas las propiedades. La densidad ρ determina N y v , y de allí todas las propiedades del estado fundamental, por ejemplo la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$, y la energía total $E[\rho]$. En lugar de 2.3 tenemos, escribiendo E_v para E para hacer explícita la dependencia en v ,

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.9)$$

Podemos escribir

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{termino no clásico} \quad (2.10)$$

donde $J[\rho]$ es la repulsión clásica de 2.2. El término no clásico es muy alusivo, una cantidad muy importante; la mayor parte de ésta es la energía de “intercambio y correlación” definida y discutida luego.

El **segundo teorema** de Hohenberg-Kohn nos provee del principio variacional de la energía. Esto se entiende: *para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$,*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.11)$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es la funcional energía de 2.8. Este es el análogo al principio variacional para funciones de onda, 2.6. Este nos da la justificación para el principio variacional de la teoría de Thomas-Fermi en la que $E_{TF}[\rho]$ es una aproximación a $E[\rho]$. Para probar este teorema, note que el teorema previo que asegura que $\tilde{\rho}$ determina su propio \tilde{v} , Hamiltoniano \hat{H} , y función de onda $\tilde{\Psi}$, la cual puede ser tomada como una función de prueba para el problema de interés teniendo un potencial externo v . Así

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \quad (2.12)$$

Asumiendo diferenciabilidad de $E_v[\rho]$, el principio variacional 2.11 requiere que la densidad de estado fundamental satisfaga el principio estacionario.

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.13)$$

Lo cual da las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

La cantidad μ es el potencial químico. Si ponemos el valor exacto de $F_{HK}[\rho]$, 2.13 debe ser una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado fundamental. Note que $F_{HK}[\rho]$ de 2.9 está definido independientemente del potencial externo $v(\mathbf{r})$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un *funcional universal* de $\rho(r)$. Una vez que tenemos la forma explícita para $F_{HK}[\rho]$ (aproximada o exacta), podemos aplicar este método a cualquier sistema. La ecuación 2.14 es la ecuación de trabajo básica de la teoría de la funcional de la densidad.

Implementaciones de cálculos exactos de la teoría de la funcional de la densidad son difíciles de alcanzar, debido al hecho de que el funcional $F_{HK}[\rho]$ es difícil de ponerlo en forma explícita.

2.2.2 Algunos Modelos Relacionados

El problema que permanece es cómo calcular $T[\rho]$, y cómo calcular la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$.

El modelo tradicional de Thomas-Fermi (TF) es una primera aproximación a cálculo: en él, se aproxima V_{ee} por $J[\rho]$ de 2.15 y se obtiene la energía cinética $T[\rho]$ de la teoría de un gas electrónico uniforme no interactuante.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.15)$$

En una segunda aproximación, el modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) acepta $T[\rho]$ de la teoría de Thomas-Fermi y aproxima $V_{ee}[\rho]$ sumando a $J[\rho]$ la energía de intercambio para un gas electrónico uniforme (Dirac 1930).

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Las teorías TF y TDF son muy similares, puesto que la TF se obtiene desde la TDF ignorando las contribuciones de intercambio.

Si se considera el modelo de Hartree-Fock. Un estado fundamental no degenerado de capa cerrada descrito por una función de onda con forma de determinante simple de la forma

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1\psi_2\cdots\psi_N]\end{aligned}\quad (2.16)$$

entonces, la matriz de densidad a primer orden es

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{x}'_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \quad (2.17)$$

y una densidad a primer orden sin spin

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}'_1) \quad (2.18)$$

donde los ϕ_i son los orbitales espaciales doblemente ocupados. La energía esta dada entonces por

$$\begin{aligned}E_{HF}[\rho_1] &= \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ J[\rho] - \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}\quad (2.19)$$

Donde:

$$T[\rho] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \quad (2.20)$$

y

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] - K[\rho] \quad (2.21)$$

donde $K[\rho]$ es el funcional de energía de intercambio HF

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.22)$$

Como se expreso en 2.21, la primera suposición es entonces que los efectos de correlación pueden ser ignorados en $V_{ee}[\rho]$. El problema es expresar $T[\rho]$ y $K[\rho]$ en términos de los elementos diagonales de ρ_1 , la densidad electrónica ρ .

Si realizamos todos los cálculos para el caso de un gas de electrones llegamos a un funcional energía cinética de la forma:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad \text{con} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,8712 \quad (2.23)$$

Esta es la fórmula de la energía cinética de Thomas-Fermi.

La energía de intercambio puede ser obtenida de la misma manera que la energía cinética, y ésta toma la siguiente forma:

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \text{con} \quad C_x = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0,7386 \quad (2.24)$$

De esta manera el funcional energía toma finalmente la forma:

$$E_{TDF}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Este es el funcional energía de Thomas-fermi-Dirac, y está indicado con el subíndice TDF. El funcional energía de Thomas-Fermi se obtiene haciendo $C_x = 0$. La correspondiente ecuación de Euler-Lagrange es:

$$\mu_{TDF} = \frac{3}{5} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \frac{4}{3} C_x \rho^{1/3}(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático clásico.

2.3 El Método Kohn-Sham

2.3.1 Introducción de las Ecuaciones Orbitales y de Kohn-Sham

Los modelos de TF son una aproximación directa, donde se realizan aproximaciones explícitas a $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. En la búsqueda de mayor exactitud, Kohn y Sham [13] inventaron una aproximación indirecta para el funcional energía cinética $T[\rho]$, el método Khon-Sham (KS).

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Kohn y Sham propusieron introducir orbitales en el problema de manera tal de que la energía cinética pueda ser calculada simplemente y con buena exactitud, dejando una pequeña corrección residual que es manejada separadamente. Para comprender esto es conveniente comenzar con la fórmula exacta para la energía cinética del estado fundamental,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.27)$$

donde los ϕ_i y n_i son, respectivamente, los números de spin orbital y de ocupación. El principio de Pauli requiere que $0 \leq n_i \leq 1$; de la teoría de Hohenberg-Kohn T es un funcional de la densidad electrónica total.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.28)$$

Para cualquier sistema *interactuante* de interés, hay un número infinito de términos en 2.27 o 2.28. Kohn y Sham (1965) mostraron que es posible construir una teoría usando formulas más simples,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.29)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.30)$$

Las ecuaciones 2.29 y 2.30 son el caso especial de 2.27 y 2.28 teniendo $n_i = 1$ para los N orbitales y $n_i = 0$ para el resto; esta representación para la energía cinética y la densidad es cierta para la función de onda del tipo determinantal que describe exactamente N electrones no interactuantes 2.16.

En analogía con la definición de Hohenberg-Kohn del funcional $F_{HK}[\rho]$, Kohn y Sham establecieron un *sistema de referencia no interactuante*, con el Hamiltoniano

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.31)$$

en el cual no hay términos de repulsión electrón-electrón, y para los cuales *la densidad electrónica del estado fundamental es exactamente ρ* . Para este sistema habrá una función de onda de estado fundamental de determinante exacta.

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (2.32)$$

donde los ψ_i son los N autoestados mas bajos del Hamiltoniano de un electrón \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.33)$$

La energía cinética es $T_s[\rho]$, dado por 2.29,

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \langle \Psi_s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

y la densidad esta descompuesta como en 2.30.

La cantidad $T_s[\rho]$, aunque unívocamente definida por cualquier densidad, todavía no es el funcional energía cinética. Kohn y Sham (1965) establecieron el problema de tal manera que $T_s[\rho]$ sea la componente de la energía cinética exacta.

Para separar $T_s[\rho]$ como la componente de la energía cinética, escribimos:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.36)$$

La cantidad definida $E_{xc}[\rho]$ es llamada la *energía de intercambio y correlación*; esta contiene la diferencia entre T y T_s , presumiblemente bastante pequeña, y la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$.

La ecuación de Euler ahora es:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho[\mathbf{r}]} \quad (2.37)$$

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

De esta manera el *potencial efectivo* KS es definido por

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Con el *potencial de intercambio y correlación*

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.39)$$

Para un dado $v_{eff}(\mathbf{r})$, uno obtiene la $\rho(\mathbf{r})$ que satisface 2.37 simplemente resolviendo el sistema de N ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.40)$$

y haciendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.41)$$

Aquí, v_{eff} depende de $\rho(\mathbf{r})$ a través de 2.39; de allí 2.38, 2.40 y 2.41 deben ser resueltas autoconsistentemente.

Uno comienza con una supuesta $\rho(\mathbf{r})$, construye $v_{eff}(\mathbf{r})$ de 2.38, y entonces encuentra una nueva $\rho(\mathbf{r})$ de 2.40 y 2.41. La energía total puede ser calculada directamente de

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (2.42)$$

con 2.35, o indirectamente de 2.32.

Las ecuaciones 2.38-2.41 son las ecuaciones de Kohn-Sham.

Las ecuaciones de KS tienen la misma forma que las ecuaciones de Hartree, excepto que ellas tienen un potencial local mas general $v_{eff}(\mathbf{r})$. El esfuerzo computacional para resolver las ecuaciones de KS no es mucho mayor que para resolver las ecuaciones de Hartree— menos que para las ecuaciones de Hartree-Fock. Las ecuaciones de Hartree-Fock contienen un operador potencial no local en el Hamiltoniano de un electrón y de allí que no son un caso especial de las ecuaciones de KS. Sin embargo,

las tres teorías –Hartree, Hartree-Fock, y Kohn-Sham– dan ecuaciones de un electrón para describir sistemas de muchos cuerpos. La teoría de KS, en principio exacta, se distingue de la teoría de Hartree-Fock en su capacidad para incorporar completamente el efecto de intercambio y correlación de los electrones. En la teoría de Hartree-Fock, por definición aproximada, no se encuentran los efectos de correlación electrónica y su incorporación no es una tarea fácil. Las ecuaciones de KS están abiertas para el mejoramiento con cada sucesiva aproximación a $E_{xc}[\rho]$ y debe dar un ρ y E exacto si $E_{xc}[\rho]$ fuera conocida precisamente.

Finalmente, son apropiados algunos comentarios en lo que concierne al sistema de referencia no interactuante KS. El Hamiltoniano KS \hat{H}_s es el Hamiltoniano de 2.31, con $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$, y el determinante de Slater 2.32 compuesto de N orbitales KS $\{\psi_i\}$ en las ecuaciones KS es claramente un autoestado de \hat{H}_s con energía total igual a la suma de las energías de los orbitales KS $\{\varepsilon_i\}$. El hamiltoniano \hat{H}_s define el llamado *sistema de referencia no interactuante KS*. Esta es la propuesta original de Kohn y Sham (1965).

2.3.2 Aproximación de la Densidad Local (LDA)

Las ecuaciones de KS incorporan de manera exacta la energía cinética $T_s[\rho]$, pero dejan el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ todavía sin resolver. Es necesario una forma explícita para $E_{xc}[\rho]$ para poder especificar las ecuaciones de KS.

Ahora que la energía cinética $T_s[\rho]$ ya ha sido rigurosamente tratada, usaremos la fórmula de un gas electrónico uniforme para calcular la parte desconocida del resto del funcional energía. Así, introduciremos la *aproximación de la densidad local (LDA)* para el cálculo de la energía de intercambio y correlación.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ indica la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas electrónico uniforme de densidad ρ . El correspondiente potencial de intercambio y correlación de 2.38 entonces queda

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.44)$$

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

y las ecuaciones orbitales de KS

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.45)$$

La solución autoconsistente de 2.45 define la aproximación de la densidad local de Kohn-Sham (KS-LDA), que es normalmente conocido como *método LDA*.

La función $\varepsilon_{xc}(\rho)$ puede ser dividida en contribuciones de intercambio y de correlación,

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.46)$$

La parte de intercambio ya es conocida, está dada por el funcional de energía de intercambio de Dirac

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.47)$$

Los valores de $\varepsilon_c(\rho)$ se los puede encontrar gracias a los cálculos cuánticos con el método de Monte Carlo realizados por Ceperley y Alder (1980). Esos valores Han sido interpolados para proveer una forma analítica para $\varepsilon_c(\rho)$.

La LDA es aplicable a sistemas con densidades que varían suavemente pero no están formalmente justificadas para sistemas con altas inhomogeneidades tales como átomos y moléculas.

2.3.3 Teoría del Pseudopotencial

En la mayoría de los sistemas, los electrones internos o de core no contribuyen al enlace, su energía es afectada solamente por un potencial electrostático promedio. La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones de core por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo ab-initio ahorramos coste computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [14]. A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los *non-conserving pseudopotentials* [15, 16, 17, 18], *ultrasoft pseudopotentials* [16, 17, 18], y PAW (*projector augmented wave*) [19][20]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método ab-initio en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de core, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudoorbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de core elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudopotenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudofunciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudopotencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

Para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico se propone una agrupación de los electrones en dos tipos: los de valencia y los del core[21]. En las capas internas, los electrones están fuertemente enlazados, por lo que sólo los electrones de valencia son los que tendrán un rol significativo en las propiedades vinculadas a los enlaces químicos, especialmente en los semiconductores y metales. Esta discretización sugiere que generalmente pueden ignorarse los electrones del core en la mayoría de los casos, y así reducir el átomo a un core iónico que interactúa con los electrones de valencia. De esto surge la importancia de emplear un pseudo-potencial o interacción efectiva, que aproxime el campo potencial que sienten los electrones de valencia.

Para los electrones del core, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger se denota por $|\psi_c\rangle$ y para los electrones de valencia es $|\psi_v\rangle$, entonces:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.48)$$

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

donde $n = v, c$. Los orbitales de valencia pueden expresarse como la suma de una función suave (pseudo-función) $|\phi_v\rangle$ y una función oscilante que resulta de la ortogonalización entre los orbitales de valencia y los del core:

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (2.49)$$

Siendo $\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \phi_v \rangle$. La ecuación de Schrödinger para los orbitales suavizados queda:

$$\hat{H}|\phi_v\rangle = E_v|\phi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle \quad (2.50)$$

Esta ecuación indica que los estados $|\phi_v\rangle$ satisfacen una ecuación tipo Schrödinger, con una energía dependiente del pseudo-Hamiltoniano:

$$\hat{H}^{PK}(E) = \hat{H} + \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2.51)$$

Entonces la expresión:

$$\hat{w}^{PK}(E) = \hat{v} - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2.52)$$

donde el verdadero potencial \hat{v} , puede reconocerse como un potencial efectivo en el que se mueven los electrones de valencia. Sin embargo, este pseudo-potencial es no local y depende de la energía propia de los estados electrónicos que se quiere encontrar. A cierta distancia del core iónico, \hat{w}^{PK} se transforma en \hat{v} debido al decaimiento de los orbitales del core. En la región cercana al núcleo, la ortogonalización de los orbitales de valencia respecto de los orbitales del core, quienes presentan oscilaciones fuertes, obliga a los electrones de valencia a tener energía cinética elevada. Los electrones de valencia sienten un potencial efectivo que es consecuencia del apantallamiento del potencial nuclear por los electrones del core, del Principio de exclusión de Pauli y de los efectos de intercambio y correlación entre los electrones de valencia y los del core. Así, el segundo término de la ecuación 2.52 representa un potencial repulsivo, que hace al pseudo-potencial mucho más débil que el verdadero potencial en la vecindad del core. Todo esto implica que las pseudo-funciones de onda deberían ser suaves y no oscilantes en la región del núcleo, como se desea. Una consecuencia de la cancelación entre los dos términos de 2.52 es la descripción sorprendentemente buena de la estructura electrónica de sólidos dados por la aproximación de electrones casi libres. El

hecho de que las estructuras de banda de muchos metales y de semiconductores tienen una pequeña distorsión con respecto a la estructura de bandas del gas de electrones libres, sugiere que los electrones de valencia sienten un potencial débil. El potencial de Phillips y Kleinman explica el motivo de la anulación y puede expresarse, de forma generalizada, como:

$$\hat{w} = \hat{v} + \sum_c |\psi_c\rangle\langle\xi_c| \quad (2.53)$$

ξ_c es algún conjunto de funciones. El pseudo-potencial puede tomar la forma:

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{r}) w_l(r, r') Y_{lm}(\hat{r}') \quad (2.54)$$

donde los Y_{lm} son los armónicos esféricos. Esta expresión enfatiza el hecho de que w sea una función de r y r' que depende del momento angular. Las formas más comunes para $w(r, r')$ son las formas separables de Kleinman y Bylander: $w_l(r, r') = v_l(r)v_l(r')$, y la forma semi-local $w_l(r, r') = w_l(r)\delta(r - r')$.

Pseudo-potencial de Troullier–Martins

Un método para construir la función de onda pseudo lo propusieron Troullier y Martins. Ellos obtuvieron pseudopotenciales suaves para los estados de valencia $2p$ de los primeros elementos químicos de la primera fila de la tabla periódica y para los estados de valencia d de los metales de transición. Las funciones de onda pseudo son definidas como:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & r > r_l \\ r^l e^{p(r)} & r < r_l \end{cases} \quad (2.55)$$

con

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.56)$$

Los coeficientes $p(r)$ se ajustan para satisfacer la conservación de la norma, la continuidad de las pseudo-funciones de onda y sus primeras cuatro derivadas en $r = r_l$, y de tal forma que el pseudopotencial apantallado tenga una curvatura nula en el origen. Estas condiciones implican que: $c_2 r^2 + c_4 (2l + 5) = 0$, y es el origen de la suavidad de los pseudopotenciales de Troullier y Martins.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

2.4 Teoría de la Elasticidad

2.4.1 El Tensor de las Deformaciones

La *teoría de la elasticidad* estudia la mecánica de los cuerpos sólidos, considerándolos como medios continuos y homogéneos. La aproximación del continuo es válida para ondas elásticas de longitudes de onda λ mayores de 10^{-6} cm, esto es para frecuencias por debajo de 10^{11} o 10^{12} Hz.

En física del estado sólido es de gran interés es intervalo de frecuencias para el que la aproximación del continuo es válida. Las ondas ultrasónicas se utilizan para medir las constantes elásticas y estudiar los defectos de la red, la estructura electrónica de los metales y la superconductividad.

En el desarrollo de esta aproximación, se utiliza la ley de Hooke y la segunda ley de Newton. La *ley de Hooke* afirma que en un sólido elástico la deformación uniaxial es directamente proporcional a la tensión aplicada en aquella dirección. La ley sólo se aplica a deformaciones pequeñas. Decimos que estamos en la *región no lineal* cuando las deformaciones son tan grandes que la ley de Hooke ya no se satisface.

Bajo la acción de fuerzas aplicadas, los sólidos se deforman, o sea, cambian de forma y de volumen, en mayor o en menor grado.

La deformación de un cuerpo puede ser descripta analíticamente, teniendo en cuenta que, cuando un cuerpo se deforma, varían las distancias entre sus puntos dl .

$$dl = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2} \quad (2.57)$$

donde dx_i^2 son las distancias entre dos puntos del sólido en la dirección del versor \hat{x} , entonces, después de la deformación resulta:

$$dl' = \sqrt{dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2}. \quad (2.58)$$

Utilizando la regla general de las sumatorias¹ podemos escribir:

$$dl^2 = dx_i^2, \quad dl'^2 = dx_i'^2. \quad (2.59)$$

¹De acuerdo con la regla general, omitiremos en todas partes los signos de suma sobre índices vectoriales y tensoriales; por todo par de índices repetidos (en una expresión dada) entenderemos, en todas partes, suma sobre los valores 1, 2, 3.

Se puede expresar la deformación en la distancia dl' en función de la distancia sin deformar a través del tensor de deformaciones e_{ik} como sigue:

$$dl'^2 = dl^2 + 2e_{ik}dx_i dx_k, \quad (2.60)$$

donde el tensor e_{ik} se define como

$$e_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial R_i}{\partial x_k} + \frac{\partial R_k}{\partial x_i} + \frac{\partial R_l}{\partial x_i} \frac{\partial R_l}{\partial x_k} \right). \quad (2.61)$$

aquí, R_i son las componentes del vector que indica el desplazamiento de un punto dentro del sólido.

$$\mathbf{R} = x_1(\mathbf{x}_1 - \hat{\mathbf{x}}_1) + x_2(\mathbf{x}_2 - \hat{\mathbf{x}}_2) + x_3(\mathbf{x}_3 - \hat{\mathbf{x}}_3) \quad (2.62)$$

Estas expresiones dan la variación de una longitud infinitesimal cuando el sólido se deforma.

El tensor e_{ik} recibe el nombre de *tensor de deformación*. Vemos por su definición que se trata de un tensor simétrico, o sea:

$$e_{ik} = e_{ki} \quad (2.63)$$

Casi siempre, en la práctica las deformaciones son pequeñas. Esto significa que la variación de una longitud, comparada con la longitud misma, es pequeña. En otras palabras, los alargamientos relativos son pequeños comparados con la unidad.

Si un cuerpo está sujeto a pequeñas deformaciones, todas las componentes del tensor de deformación son pequeñas, porque sus elementos dan, como ya hemos señalado, las variaciones relativas de longitud en el cuerpo. Entonces R_i es pequeño para pequeñas deformaciones y podemos desprestigiar el último término en la expresión general 2.61 por ser de segundo orden de pequeñez. El tensor de deformación resulta, pues, para pequeñas deformaciones:

$$e_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial R_i}{\partial x_k} + \frac{\partial R_k}{\partial x_i} \right). \quad (2.64)$$

Observemos que la suma de los elementos diagonales del tensor de deformación es igual al cambio relativo de volumen

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

$$\frac{dV' - dV}{dV} = e_{ii} \quad (2.65)$$

2.4.2 El Tensor de Tensiones

En un cuerpo que no está deformado, la distribución de las moléculas corresponde a su estado de equilibrio térmico. Todas las partes del cuerpo se hallan en equilibrio mecánico. Esto significa que si consideramos una porción del sólido, la resultante de las fuerzas que sobre ella actúan a todas las demás es cero.

Cuando ocurre una deformación, cambia la distribución de las moléculas y el cuerpo deja de encontrarse en su estado de equilibrio original. Aparecen entonces fuerzas que tienden a llevarlo nuevamente al equilibrio. Estas fuerzas internas que aparecen cuando el cuerpo se deforma se llaman *tensiones internas*. Si no hay deformación, no existen tensiones internas.

Las tensiones internas se deben a las fuerzas moleculares, o sea, a las fuerzas de interacción entre las moléculas. Un hecho muy importante es que estas fuerzas tienen un «radio de acción» muy corto. Su efecto se extiende solamente a la vecindad de la molécula que la ejerce, hasta una distancia del mismo orden que la distancia entre moléculas. El «radio de acción» de las fuerzas moleculares deberá tomarse, pues, como igual a cero en la teoría de la elasticidad. Podemos decir entonces que las fuerzas que producen las tensiones internas son de «corto alcance». Por consiguiente, las que ejercen sobre cualquier parte del sólido las partes vecinas, sólo se ejercen sobre la superficie de dicha parte.

Es posible expresar la fuerza aplicada a la superficie de un sólido en función del tensor de tensiones σ_{ik} , de esta manera, la i -ésima componente de la fuerza será:

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (2.66)$$

Así, la fuerza ejercida sobre cualquier volumen puede expresarse como una integral sobre la superficie cerrada que limita dicho volumen¹:

¹Por el teorema de Green la integral sobre una superficie se transforma en una integral en el volumen encerrado por ella reemplazando el elemento de superficie df_i por el operador $dV(\partial/\partial x_i)$

$$\int F_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} df_k \quad (2.67)$$

donde df_i son las componentes del vector elemento de superficie $d\mathbf{f}$, dirigido, como siempre, según la normal exterior de la superficie.

El tensor σ_{ik} recibe el nombre de *tensor de tensiones*. Como vimos en 2.67, $\sigma_{ik} df_k$ es la i -ésima componente de la fuerza que actúa sobre el elemento de superficie $d\mathbf{f}$. Tomando elementos de superficie en los planos xy , yz , zx , encontramos que la componente σ_{ik} del tensor de las tensiones es la i -ésima componente de la fuerza que actúa sobre la unidad de área perpendicular al eje x_k .

Es necesario hacer aquí la siguiente observación respecto del signo de la fuerza $\sigma_{ik} df_k$. La integral de superficie que aparece en 2.67 es la fuerza que actúa sobre el volumen encerrado por esa superficie, ejercida por las partes del cuerpo que lo rodean. Recíprocamente, la fuerza que el volumen considerado ejerce sobre dicha superficie es igual y de signo contrario.

En el equilibrio, la resultante de las tensiones internas en cada elemento de volumen debe anularse, o sea, debemos tener $F_i = 0$. Las ecuaciones de equilibrio para un cuerpo deformado serán entonces:

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (2.68)$$

Si el cuerpo se halla en el campo gravitatorio, la suma $\mathbf{F} + \rho \mathbf{g}_i$ de las tensiones internas y de la fuerza de la gravedad ($\rho \mathbf{g}$ por unidad de volumen) debe anularse; ρ es la densidad y \mathbf{g} el vector de aceleración de la gravedad, dirigido verticalmente hacia abajo; en este caso la ecuación de equilibrio es:

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = 0 \quad (2.69)$$

2.4.3 Termodinámica de las Deformaciones

Teniendo en cuenta las definiciones de los tensores deformación y de tensiones, es posible determinar el trabajo realizado por las fuerzas internas de un cuerpo cuando se varía el tensor de deformación.

En este caso obtenemos:

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

$$\delta W = -\sigma_{ik}\delta e_{ik}. \quad (2.70)$$

Esta expresión da el trabajo realizado al variar el tensor de deformación.

Si la deformación de un cuerpo es suficientemente pequeña, éste retorna a su estado inicial cuando dejan de actuar las fuerzas externas que originaron la deformación. A éste tipo de deformaciones se las llama *elásticas*. Cuando las deformaciones son grandes, al suprimir las fuerzas externas la deformación no desaparece totalmente; queda una deformación residual y el estado final del cuerpo no coincide con el estado en el cual se hallaba antes que se aplicasen las fuerzas. Estas deformaciones se conocen con el nombre de *plásticas*. A continuación estudiaremos las deformaciones elásticas.

Supongamos un proceso de deformación que ocurre tan lentamente que el cuerpo está en equilibrio termodinámico con el medio exterior en todo instante. El proceso será entonces termodinámicamente reversible.

Un cambio infinitesimal dU en la energía interna por unidad de volumen es igual a la diferencia entre el calor adquirido por el volumen unitario considerado y el trabajo realizado dW realizado por las tensiones internas. entonces:

$$dU = TdS + \sigma_{ik}de_{ik}. \quad (2.71)$$

Esta es la relación termodinámica fundamental para cuerpos deformados.

Introduciendo la energía libre del cuerpo $F = U - TS$, escribimos la relación 2.71 en la forma:

$$dF = -SdT + \sigma_{ik}de_{ik} \quad (2.72)$$

Finalmente, el potencial termodinámico Φ se define por

$$\Phi = U - TS - \sigma_{ik}e_{ik} = F - \sigma_{ik}e_{ik}. \quad (2.73)$$

Esta es una generalización de la expresión usual $\Phi = U - TS + pV$. Substituyendo 2.73 en 2.72 obtenemos:

$$d\Phi = -SdT - e_{ik}d\sigma_{ik} \quad (2.74)$$

Las variables independientes en 2.71 y en 2.72 son S , e_{ik} y T , e_{ik} , respectivamente. Las componentes del tensor de tensiones pueden obtenerse derivando U o F respecto de las componentes del tensor de deformaciones, a entropía constante o a temperatura constante, respectivamente:

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial U}{\partial e_{ik}} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial e_{ik}} \right)_T \quad (2.75)$$

Análogamente, derivando Φ respecto de las componentes σ_{ik} , obtenemos las componentes e_{ik} :

$$e_{ik} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ik}} \right)_T. \quad (2.76)$$

2.4.4 Ley de Hooke

Es posible expresar la energía libre F del cuerpo como función del tensor de deformaciones. Esta expresión se obtiene fácilmente teniendo en cuenta que las deformaciones son pequeñas y, de acuerdo con esto, desarrollando la energía libre en serie de potencias de e_{ik} . Para el caso de cuerpos isótropos.

Entonces, para $e_{ik} = 0$ las tensiones internas también son cero, es decir $\sigma_{ik} = 0$. Como $\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial e_{ik}}$, se observa que en el desarrollo en serie de F en potencias de e_{ik} no podrán aparecer términos lineales. Y, agrupando los términos de las componentes diagonales y no diagonales del tensor de deformaciones, el desarrollo en serie de F en potencias de e_{ik} , hasta el segundo orden, queda:

$$F = F_0 + \frac{\lambda}{2} e_{ii}^2 + G e_{ik}^2. \quad (2.77)$$

Esta es la expresión general para la energía libre de un cuerpo isótropo deformado. Las cantidades λ y G se llaman *coeficientes de Lamé*.

El cambio de volumen en el sólido está dado por la suma e_{ii} . Si esta suma es cero, entonces no cambia el volumen durante la deformación y solo se produce un cambio de forma. Tales deformaciones en las que no varía el volumen, se llaman *deformaciones de corte*.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

El caso opuesto es aquél en el que la deformación produce un cambio de volumen, pero sin cambiar la forma del cuerpo. Cada elemento de volumen en tal deformación retiene su forma. El tensor para este tipo de deformaciones es de la forma $e_{ik} = constante \times \delta_{ik}$. Esta deformación se llama *compresión hidrostática*.

Cualquier deformación puede presentarse como la suma de un corte o deslizamiento y una compresión hidrostática. Podemos ver que el tensor de deformaciones que expresado ahora en términos de estas dos deformaciones como:

$$e_{ik} = (e_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}e_{ll} + \frac{1}{3}\delta_{ik}e_{ll}). \quad (2.78)$$

Utilizando esta descomposición arbitraria en un corte puro y una compresión hidrostática, podemos escribir F como ¹:

$$F = G \left(e_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}e_{ll} \right)^2 + \frac{B}{2}e_{ll}^2. \quad (2.79)$$

Los coeficientes B y G se llaman *módulo de compresión hidrostática* y *módulo de rigidez*, respectivamente. B está relacionado con los coeficientes de Lamé por la expresión:

$$B = \lambda + \frac{2}{3}G. \quad (2.80)$$

En el estado de equilibrio termodinámico, la energía libre es mínima. Por lo que un análisis de la ecuación 2.79 en el equilibrio termodinámico, si no actúan fuerzas externas sobre el cuerpo, nos lleva a las condiciones que deben cumplir el módulo de compresión y de rigidez. Estas son:

$$B > 0, \quad G > 0 \quad (2.81)$$

A partir de la ecuación termodinámica 2.75 podemos determinar el tensor de las tensiones, que ahora toma la forma:

$$\sigma_{ik} = Be_{ll}\delta_{ik} + 2G(e_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}e_{ll}). \quad (2.82)$$

¹El término constante F_0 es la energía libre del cuerpo no deformado y no presenta mayor interés. Por simplicidad, lo omitiremos y tomaremos para F la energía libre de la deformación o, como suele llamársela, la energía libre elástica.

Esta expresión determina el tensor de las tensiones en términos del tensor de las deformaciones para un cuerpo isótropo. De la ecuación 2.82, podemos ver que la suma de los elementos diagonales del tensor de las tensiones es $\sigma_{ii} = 3Ke_{ii}$ o sea:

$$e_{ii} = \frac{1}{3B}\sigma_{ii}. \quad (2.83)$$

Substituyendo esta expresión en 2.82 y determinando así e_{ik} , obtenemos:

$$e_{ik} = \frac{1}{9B}\delta_{ik}\sigma_{ll} + \frac{1}{2G}\left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\sigma_{ll}\right), \quad (2.84)$$

que nos da el tensor de las deformaciones en función del tensor de las tensiones. En la compresión hidrostática de un cuerpo, el tensor de las tensiones es $\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}$. O sea, en este caso, de 2.83 obtenemos:

$$e_{ii} = -\frac{p}{B}. \quad (2.85)$$

Como la deformación es pequeña, e_{ii} y p son cantidades pequeñas y podremos escribir el cociente $\frac{e_{ii}}{p}$, entre el cambio relativo de volumen y la presión, en la forma diferencial $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Entonces:

$$\frac{1}{B} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.86)$$

La cantidad $1/B$ se llama *coeficiente de compresión hidrostática* o simplemente *coeficiente de compresión*).

De la expresión 2.84 resulta que el tensor de deformaciones e_{ik} es una función lineal del tensor de tensiones σ_{ik} , o sea, la deformación es proporcional a las fuerzas aplicadas al cuerpo. Esta ley, válida para pequeñas deformaciones, se conoce con el nombre de *ley de Hooke*.

2.4.5 Propiedades Elásticas de los Cristales

La variación de la energía libre en una compresión isotérmica de un cristal como en los medios isótropos, es una función cuadrática del tensor de deformación. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en los cuerpos isótropos, esta función no contiene solamente dos coeficientes independientes, sino un número mayor. Si hacemos

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

un desarrollo de la energía interna, definiendo a F_0 como la energía de la unidad de masa de material en el estado antes de la deformación, para pequeñas deformaciones esperamos que:

$$F = F_0 + \left[\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} \right]_0 e_{ij} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right]_0 e_{ij} e_{kl} \dots \quad (2.87)$$

Como $F(0)$ corresponde a un mínimo relativo de la energía, la primer derivada

$$\left[\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} \right]_0 = 0 \quad (2.88)$$

y de allí, que la energía de deformación este dada por

$$F - F(0) = \Delta F = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right]_0 e_{ij} e_{kl} + \mathbf{O}(e_{ij}^3) \quad (2.89)$$

Estipulando que ΔF sea siempre positivo, esto es, el trabajo debe ser de manera tal de crear un estado de tensión a partir de un mínimo relativo de energía, esto requiere que el lado derecho de 2.89 sea una forma cuadrática positiva (los términos de tercer orden y superiores han sido despreciados). Dicha forma requiere que:

$$\left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right]_0 = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{kl} \partial e_{ij}} \right]_0 \quad (2.90)$$

Además, de la relación de σ_{ij} con las componentes de e_{ij} , de la ecuación 2.75 vemos que:

$$\sigma_{ij} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right]_0 e_{kl} \quad (2.91)$$

Por otro lado sabemos que, de la ley de Hooke, hay una relación simple entre los coeficientes del tensor de las tensiones y los del tensor de las deformaciones:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (2.92)$$

de 2.91 y 2.92 vemos que

$$C_{ijkl} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right]_0 = e_{klij} \quad (2.93)$$

donde C_{ijkl} es un tensor de cuarto rango, llamado *tensor de los módulos de elasticidad* o de *rigidez elástica*. Como el tensor de deformación es simétrico, el producto

$e_{ik}e_{lm}$ no varía cuando se intercambian los índices i con k , o el par i,k con el par l,m . Vemos entonces que el tensor C_{iklm} puede definirse de manera tal que tenga estas mismas propiedades de simetría respecto al intercambio de índices:

$$C_{iklm} = C_{kilm} = C_{ikml} = C_{lmik} \quad (2.94)$$

También podemos poner al tensor de deformaciones en función del tensor de tensiones de la siguiente manera:

$$e_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.95)$$

donde las S_{ijkl} son las componentes del tensor de *compliance* y tienen las mismas propiedades de simetría que las C_{ijkl} .

2.4.6 Notación Matricial

Las componentes de tensión y deformación han sido escritas en forma expandida como arreglos de (3×3) , y sus propiedades como componentes de un tensor de segundo orden definido por las leyes de transformación para los mismos.

Los elementos de un tensor de tercer orden pueden ser pensados como tres capas de arreglos de (3×3) ; una capa para cada valor que pueda tomar el tercer sufijo, formando un bloque de 27 elementos. Similarmente, un tensor de cuarto orden puede ser considerado como teniendo 9 capas de arreglos de (3×3) . En esa forma, el formato bi-dimensional no está presente en esos casos. Sin embargo, en el caso de un tensor de cuarto orden para el cual el número total de elementos es $3^4 = 81$, sugiere una matriz cuadrada de (9×9) .

En nuestro caso hemos mostrado que debido a la simetría de los tensores de tensión y deformación, ellos poseen solamente 6 componentes independientes. Esto implica que una matriz de (6×6) teniendo la simetría definida en 2.94. Sumando que, los requerimientos de una energía debida a la deformación definida positiva, requiere que dicha matriz de (6×6) sea simétrica alrededor de su diagonal; este requerimiento es similar al de 2.93.

La manera generalizada de escribir la ley de Hooke es escribir las tensiones y deformaciones como vectores de 6 componentes y ellos relacionados entre sí por una matriz de constantes elásticas o compliancias de (6×6) . Dichos elementos de matriz deben

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

ser cantidades de doble sufijo, los cuales tienen una relación precisa con los elementos de 4 sufijos del tensor. Esta relación puede tomarse convenientemente de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ccc} 11 & 1 & 23, 32 & 4 \\ 22 & 2 & 31, 13 & 5 \\ 33 & 3 & 12, 21 & 6 \end{array} \quad (2.96)$$

entonces podemos escribir

$$\vec{\sigma} = \hat{C} \vec{e} \quad (2.97)$$

De igual manera,

$$\vec{e} = \hat{S} \vec{\sigma} \quad (2.98)$$

Vemos entonces que la relación entre las componentes del tensor queda de la siguiente manera

$$\begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{bmatrix} \quad (2.99)$$

Y la ley de Hooke para cristales la podemos expresar como:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= C_{11}e_1 + C_{12}e_2 + C_{13}e_3 + C_{14}e_4 + C_{15}e_5 + C_{16}e_6 \\ \sigma_2 &= C_{21}e_1 + C_{22}e_2 + C_{23}e_3 + C_{24}e_4 + C_{25}e_5 + C_{26}e_6 \\ \sigma_3 &= C_{31}e_1 + C_{32}e_2 + C_{33}e_3 + C_{34}e_4 + C_{35}e_5 + C_{36}e_6 \\ \sigma_4 &= C_{41}e_1 + C_{42}e_2 + C_{43}e_3 + C_{44}e_4 + C_{45}e_5 + C_{46}e_6 \\ \sigma_5 &= C_{51}e_1 + C_{52}e_2 + C_{53}e_3 + C_{54}e_4 + C_{55}e_5 + C_{56}e_6 \\ \sigma_6 &= C_{61}e_1 + C_{62}e_2 + C_{63}e_3 + C_{64}e_4 + C_{65}e_5 + C_{66}e_6 \end{aligned} \quad (2.100)$$

2.5 Propiedades de Físicas y de Simetría de los Cristales

2.5.1 Estructuras Cristalinas Tridimensionales

Hay 14 redes de Bravais tridimensionales (3D), ellas se derivan de la aplicación de los elementos de simetría de rotación, reflexión e inversión a un punto simple de la

red. La operación de inversión cambia el signo de todas las coordenadas con respecto al origen. Una estructura que posee los elementos de simetría de inversión se dice que tienen un *centro de inversión* o *centro de simetría*.

Existen 32 grupos puntuales 3D los cuales pueden ser combinados con las redes de Bravais de manera diferente, para llevar a los distintos grupos espaciales.

La consideración de todas las combinaciones compatibles de los elementos de simetría resulta en la enumeración de 230 grupos espaciales. Sin embargo, nuestro interés primario son los grupos de simetría puntual de la estructura cristalina, puesto que los tensores que representan propiedades macroscópicas son invariantes bajo las operaciones de simetría del grupo puntual.

Los grupos puntuales 3D están clasificados también en 7 sistemas de acuerdo a la celda unitaria empleada para llenar el espacio. La Tabla I enumera los sistemas y sus ejes de referencia e indica el tipo de red (P, I, C, F) contenido en cada uno.

2.5.2 Elementos de Simetría y Propiedades Físicas

La aplicación sucesiva de los elementos de simetría de los distintos grupos puntuales de los cristales a tensores de segundo y cuarto orden muestran elementos no nulos que pueden existir en esos grupos, las transformaciones para todos los sistemas cristalinos se encuentran en tablas indicadas en la bibliografía [22].

Aquí solo expondremos la forma que toman las matrices de (6×6) para los cristales con la simetría ortorrómbica, tetragonal y cúbica, que utilizaremos más adelante.

Toda la discusión anterior se refiere, por supuesto, a monocristales. Los cuerpos policristalinos, cuyos componentes cristalinos son suficientemente pequeños, pueden considerarse como cuerpos isótropos (porque nos interesan las deformaciones en regiones grandes, comparadas con las dimensiones de los microcristales). Como todo cuerpo isótropo, los policristales se caracterizan por dos módulos de elasticidad solamente. A primera vista cabría pensar que éstos módulos se pueden obtener a partir de los módulos de elasticidad de los microcristales aislados, mediante un simple promedio. En realidad, sin embargo, esto no es posible. Si se considera la deformación del policristal como resultado de la deformación de sus microcristales componentes,

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

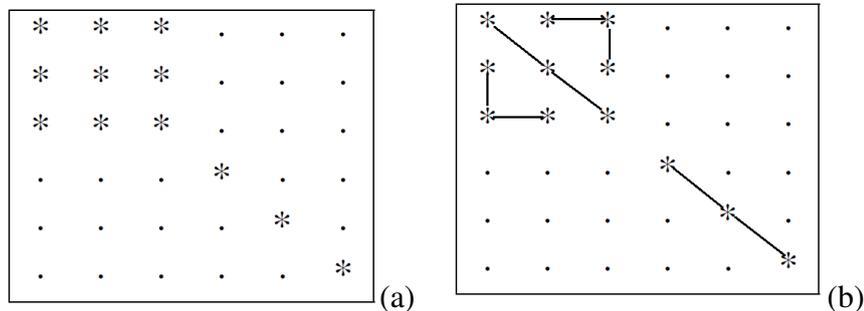


Figura 2.1: (a) Sistema Ortorrónico– Clase Cristalina $222;mm2;mmm$ y (b) Cúbico– Clase Cristalina $23;\bar{4}3m;432;m3;m3m$

en principio habría que resolver las ecuaciones de equilibrio para todos los cristalitos, teniendo en cuenta las condiciones de contorno adecuadas en sus superficies de separación. Se observa así que la relación entre las propiedades elásticas de un cristal, considerado en conjunto, y las propiedades de sus microcristales componentes, depende de la forma concreta de los cristalitos y de las correlaciones entre sus direcciones mutuas. Por ello, no existe una dependencia general entre los módulos de elasticidad de los policristales y de los monocristales (de la misma sustancia).

Los módulos de un policristal isótropo pueden calcularse con buena precisión a partir de los valores para un monocristal, sólo cuando éste es poco anisótropo desde el punto de vista elástico. En primera aproximación, los módulos de elasticidad del policristal pueden tomarse iguales a la «parte isótropa» de los módulos del monocristal. En la aproximación siguiente deberán aparecer términos cuadráticos respecto de la pequeña «parte anisotrópica» de estos módulos. Se encuentra que estos términos de corrección son independientes de la forma de los microcristales y de las correlaciones entre sus orientaciones y pueden calcularse en forma general.

2.6 Propiedades Elásticas de Agregados Cristalinos

Hemos estudiado el comportamiento elástico de cristales simples. Sin embargo, sabemos que la mayoría de los materiales de uso común para estudios estructurales son agregados; los metales y aleaciones son utilizados en forma de agregados de pequeños cristales.

2.6 Propiedades Elásticas de Agregados Cristalinos

La simetría macroscópica de dichos materiales es dependiente principalmente de dos factores:

- la simetría de la unidad básica, tanto a nivel atómico como a nivel de la forma geométrica (esto es, el grupo puntual del sistema cristalino y la forma aproximada, tal como una esfera, un plato, etc.).
- una función de distribución de orientaciones, la cual describe estáticamente la manera en la cual las celdas unidades básicas se encuentran en conjunto (esto es, cómo los ejes cristalinos o geométricos de las unidades básicas están dispuestas con respecto a los ejes geométricos del espécimen macroscópico).

Los elementos de simetría macroscópicos para el agregado son usualmente aproximados a aquellos de la misma clase del cristal. El comportamiento elástico y dinámico del agregado están entonces bien representados por la formulación y soluciones relevantes a la apropiada simetría del cristal.

Las propiedades de un agregado estarán relacionadas a las propiedades de la unidad básica y a la función de distribución en una manera complicada y ellos dependerán también de cualquier distribución de defectos, tales como huecos en agregados metálicos o adhesión imperfecta entre cristalitos o entre los diferentes constituyentes de materiales de multifase. En esta sección confinamos nuestra discusión a problemas relacionados con la anisotropía de los elementos estructurales y excluimos los efectos débiles de una consolidación imperfecta.

2.6.1 Métodos de Promediado de las Constantes Elásticas

Supongamos un sistema de referencia ortogonal X_M , $M = 1, 2, 3$, que es elegido de manera razonable para un espécimen macroscópico el cual es un agregado policristalino; por ejemplo, en el caso de una barra de sección rectangular, X_3 puede coincidir con el eje de la barra, X_1 y X_2 sean paralelos a los lados. Los ejes de simetría x_i de cualquier cristalito en el agregado estará en general relacionado a los X_M por un conjunto de cosenos directores a_{Mi} de la siguiente forma:

$$y'_k = a_{ki}y_i \quad \text{y} \quad y_k = a_{ik}y'_i \quad (2.101)$$

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Utilizando las relaciones de transformación de tensores de cuarto rango, se pueden encontrar las constantes elásticas de los cristalitas con respecto a los X_M .

Supongamos que un sistema de stress uniforme σ_{RS} es aplicado a la superficie del agregado; entonces la deformación del espécimen macroscópico es

$$e_{MN} = S_{MNRs}\sigma_{RS} \quad (2.102)$$

donde S_{MNRs} es el tensor de compliancias para el agregado y puede tener cualquier simetría. Si la deformación de cualquier cristalito es referido a los ejes locales del cristal, tenemos

$$e_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.103)$$

donde s_{ijkl} es el tensor de las compliancias para el cristalito. El problema fundamental es expresar S_{MNRs} en términos de s_{ijkl} y la función de distribución de las orientaciones de los cristalitas en el agregado. En efecto, nosotros no conocemos el campo de deformación o stress en ningún cristalito, puesto que las condiciones de contorno en el grano no son simplemente representables, puesto que, en general, cuando e_{ij} y σ_{kl} son transformados a los ejes del espécimen

$$a_{Mi}a_{Nj}e_{ij} \neq e_{MN}, a_{Rk}a_{Sl}\sigma_{kl} \neq \sigma_{RS} \quad (2.104)$$

Todo lo que sabemos es que el promedio de los lados izquierdos de 2.104 para todos los granos debe resultar en un cambio de desigualdades por igualdades; de esto resulta que depende mucho de cómo definamos el promedio.

Como tenemos presente este problema, una suposición obvia es que cada grano debe experimentar el campo de stress σ_{RS} cuando

$$a_{Mi}a_{Nj}e_{ij} = e_{MN} + \Delta e_{MN} = (a_{Mi}a_{Nj}a_{Rk}a_{Sl}s_{ijkl})\sigma_{RS} \quad (2.105)$$

Sumando sobre todos los granos del agregado,

$$\sum_{agr} (e_{MN} + \Delta e_{MN}) = e_{MN} = \sigma_{RS} \sum_{agr} a_{Mi}a_{Nj}a_{Rk}a_{Sl}s_{ijkl}f(\psi_q) \quad (2.106)$$

2.6 Propiedades Elásticas de Agregados Cristalinos

donde $f(\psi_q)$ es la función de distribución normalizada que expresa la probabilidad de que un grano particular tenga su eje cristalino x_i relacionado a X_m por $a_{Mi}(\psi_q)$. Si $f(\psi_q)$ es constante, los cristales están al azar en el agregado, y resulta una isotropía estadística de las propiedades físicas del tensor.

$$r_{MN} = \bar{s}_{MNRs} \sigma_{RS} \quad (2.107)$$

donde

$$\begin{aligned} \bar{s}_{MNRs} &= \text{valor medio de } (a_{Mi} a_{Nj} a_{Rk} a_{Sl} s_{ijkl}) \\ &= N^{-1} \int d\psi_q a_{Mi}(\psi_q) a_{Nj}(\psi_q) a_{Rk}(\psi_q) a_{Sl}(\psi_q) s_{ijkl} \end{aligned} \quad (2.108)$$

La cantidad \bar{s}_{MNRs} , la compliancia media isotrópica bajo la suposición de un stress continuo, fue definida primeramente por Reuss[23].

Si, ahora, consideramos un agregado bajo un campo de deformación uniforme e_{RS} y promediamos el stress $\sigma_{MN} + \Delta\sigma_{MN}$ en cada grano, se puede definir una cantidad como

$$\bar{c}_{MNRs} = N^{-1} \int d\psi_q a_{Mi}(\psi_q) a_{Nj}(\psi_q) a_{Rk}(\psi_q) a_{Sl}(\psi_q) c_{ijkl} \quad (2.109)$$

esta es la constante elástica isotrópica media bajo la condición de una deformación continua y fue definida primero por Voigt [24]. Puesto que las c_{ijkl} están asociados con deformaciones específicas, y condiciones adicionales son comúnmente necesarias para prevenir deformaciones de relajación que aparezcan, es intuitivamente razonable esperar que

$$\bar{c}_{MNRs} > [\bar{s}_{MNRs}]^{-1}$$

En efecto, esto ha sido mostrado por Hill [25] que los límites por arriba y por abajo para las constantes elásticas y compliancias de los agregados están dados por los promedios de Voigt y de Reuss y sus inversas de acuerdo a las siguientes desigualdades

$$\bar{c}_{MNRs} \geq C_{MNRs} \geq [\bar{s}_{MNRs}]^{-1} \quad (2.110a)$$

$$[\bar{c}_{MNRs}]^{-1} \leq S_{MNRs} \leq \bar{s}_{MNRs} \quad (2.110b)$$

También, se ha encontrado empíricamente que las siguientes relaciones

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

$$C_{MNRS} = \frac{1}{2} [\bar{c}_{MNRS} + (\bar{s}_{MNRS})^{-1}] \quad (2.111a)$$

$$S_{MNRS} = \frac{1}{2} [\bar{s}_{MNRS} + (\bar{c}_{MNRS})^{-1}] \quad (2.111b)$$

son en muchos casos muy buenas aproximaciones a las constantes elásticas y las compliancias observadas.

Si $f(\psi_q)$ no es constante, el agregado exhibe orientaciones de preferencia, y los tensores de constantes elásticas y compliancias pueden dar anisotropía y mostrar las propiedades de simetría de la función de distribución.

Consideremos un agregado de cristales y dejemos que la relación entre las deformaciones y los stresses macroscópicos sea la dada por 2.102. Elijamos cualquier cristalito para el cual se cumple 2.103 y supongamos que este está en la superficie de contacto con el contorno del material homogéneo obedeciendo 2.102; en la ausencia de stress externo σ_{RS} hay stress σ_{kl} nulo. Ahora apliquemos una deformación uniforme al agregado. Cada elemento de volumen debe deformarse para que la continuidad de los desplazamientos sea mantenida, pero el cristalito requerirá un stress extra proporcional a $c_{ijkl} - C_{ijkl}$. Sin embargo, si cada grano es considerado de esta manera, la suma de los stresses sobre todos los granos del agregado debe ser cero. Puesto que, las relaciones entre c_{ijkl} y C_{ijkl} puede ser obtenido promediando los incrementos de stresses para la distribución $f(\psi_q)$ e igualando a cero.

2.6.2 Coeficiente de Compresibilidad y de Corte

Como hemos visto en la sección anterior, las teorías de Voigt y de Reuss proporcionan límites superior e inferior de las constantes elásticas y compliancias para los agregados policristalinos. Lo que veremos ahora es la forma que toman el coeficiente de compresibilidad y el módulo de corte según ambas teorías [26].

Los valores a los que llegó Voigt con su teoría son los siguientes

$$\begin{aligned} 9B_V &= (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}), \\ 15G_V &= (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + \\ &\quad 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \end{aligned} \quad (2.112)$$

y las relaciones según la teoría de Reuss son las siguientes

2.6 Propiedades Elásticas de Agregados Cristalinos

$$\begin{aligned}
 1/B_R &= (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \\
 15/G_R &= 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \\
 &\quad + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})
 \end{aligned} \tag{2.113}$$

de esta manera podemos observar que solamente 9 de las 21 constantes elásticas independientes para el monocristal aparecen en la fórmula para los módulos de los agregados macroscópicos.

En particular para una red cristalina *fcc*, tenemos

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, \quad C_{12} = C_{23} = C_{31}, \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}$$

con relaciones similares para los coeficientes S_{ij} , cuando las componentes de las tensiones (stress) y de las deformaciones están referidas a los ejes cúbicos. También se verifica que

$$C_{11} - C_{12} = \frac{1}{(S_{11} - S_{12})}, \quad C_{11} + 2C_{12} = \frac{1}{(S_{11} + 2S_{12})}, \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}}$$

entonces las ecuaciones 2.112 y 2.113 se reducen a

$$\begin{aligned}
 B_R = B_V &= \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \\
 5G_V &= (C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}, \quad 5/G_R = 4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}.
 \end{aligned} \tag{2.114}$$

Que $B_R = B_V$ es obvio, puesto que una presión hidrostática produce solamente un cambio de volumen isotrópico en cristales cúbicos centrados en el cuerpo (*bcc*) o cúbicos centrados en las caras (*bcc*), y esto es compatible con una distribución uniforme de presiones y deformaciones hidrostáticas en el agregado policristalino.

Podemos observar, de paso, que la relación de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ debe dar $G_V = 3B/5$. De nuevo, la condición para la isotropía, $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, hace que $G_R = G_V (= C_{44})$; es natural esperar esto, puesto que para este caso el agregado es entonces macroscópicamente homogéneo. Finalmente, para pequeñas cantidades de anisotropía la diferencia entre G_V y G_R es solamente una cantidad de segundo orden, puesto que

$$G_V - G_R = \frac{3 [2C_{44} - (C_{11} - C_{12})]^2}{5 [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \tag{2.115}$$

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

Para el caso específico de redes ortorrómbicas, mediante las ecuaciones 2.112 y 2.113, y teniendo en cuenta que el tensor de constantes elásticas y el correspondiente tensor de compliancias para este sistema contiene solo nueve componentes independientes, los módulos de corte y coeficiente de compresibilidad quedan dados de la siguiente manera

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (2.116a)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

y para el coeficiente de compresibilidad B_0

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + (S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (2.116b)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23})$$

Usando las consideraciones a la energía, Hill [27] probó que las ecuaciones de Voigt y de Reuss representan los límites superiores e inferiores de las verdaderas constantes policristalinas, y recomendó que una estimación práctica del coeficiente de compresibilidad y el módulo de corte fueran la media aritmética de los extremos. De allí que, los módulos elásticos de los materiales policristalinos puedan ser aproximados por el promedio de Hill, y para el módulo de corte este es $G = \frac{1}{2}(G_R + G_V)$ y para el coeficiente de compresibilidad es $B = \frac{1}{2}(B_R + B_V)$.

El módulo de Young (E), y el coeficiente de Poisson (ν), para un material isotrópico están dados por

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad y \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.117)$$

respectivamente.

2.7 Energías de Sistemas Cristalinos

Como hemos visto, la variación de la energía de un sistema cristalino, en el límite elástico, es una función cuadrática de las deformaciones, con coeficientes que son las

2.7 Energías de Sistemas Cristalinos

constantes elásticas del cristal y es a partir de estas constantes elásticas que vamos a calcular las propiedades mecánicas, tanto para el monocristal como para el policristal. Entonces nuestro deseo es calcular la variación de la energía del cristal con las deformaciones, esta variación de la energía debe ser calculada lo más exactamente posible, para ello, es necesario resolver el Hamiltoniano del cristal, lo cual es equivalente a resolver, el irresoluble, problema de muchos cuerpos. Para el cálculo de la energía se han desarrollado diferentes métodos, basados en la teoría de la funcional de la densidad, que mediante ciertas aproximaciones tratan de calcular la energía del sistema lo más exactamente posible a partir del conocimiento de las posiciones iniciales de los núcleos y de la introducción de una densidad electrónica de prueba.

Parte II

Resultados y Discusiones

Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores.

Julius Robert Oppenheimer

CAPITULO

3

Propiedades Electrónicas y Termoelásticas de ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 y SnO_2

3.1 Introducción

Oxidos del grupo IV muestran un grupo de propiedades comunes tales como resistencia a la corrosión y alta dureza. Su alta constante dieléctrica hace de ellos potenciales materiales para su utilización como compuertas dieléctricas sub-micrométricas en transistores CMOS.

Materiales cerámicos tales como HfO_2 y ZrO_2 son óxidos que han adquirido una gran importancia tanto desde el punto de vista de la investigación como de la tecnología durante las últimas dos décadas debido a sus excelentes propiedades dieléctricas y estabilidad estructural. Aunque las fases normales de estos óxidos es la monoclinica (m) $P2_1/c$ (baddeleyite), mediante el agregado de impurezas [28] es posible estabilizarlas como una solución sólida que contiene una mezcla de fases tetragonal y cúbica, mientras que en polvos con tamaños menores a 60nm, es estable la fase tetragonal y por debajo de los 2nm la fase cúbica.

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

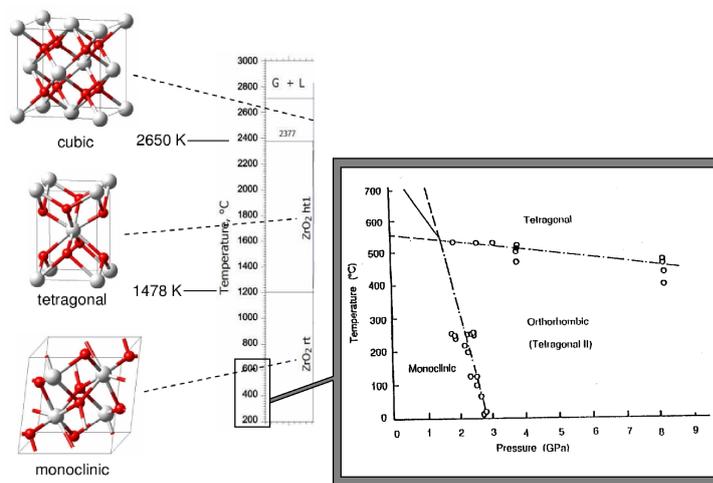


Figura 3.1: En la figura se observan los diferentes polimorfos que se obtienen con la variación de la temperatura.

3.1.0.1 Circonia ZrO_2

La circonia pura presenta tres estructuras dependiendo de la temperatura [28, 29]. La fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica (m) $P2_1/c$. Con el agregado de temperatura, se produce una transición de fase martensítica a aproximadamente 1170°C , mediante la cual se obtiene la fase tetragonal (t) cuyo grupo espacial es $P4_2nmc$, mientras que a los 2370°C se produce otra transformación martensítica a la fase cúbica cuyo (c) grupo espacial es el $Fm\bar{3}m$. En la figura 3.1 puede observarse el diagrama de fases correspondiente a la circonia.

Aleaciones con diversos solutos tales como MgO , CaO , Y_2O_3 o CeO_2 afectan también la estabilidad del polimorfo y, dependiendo del tratamiento térmico y la composición, puede resultar en materiales multifásicos (c+t, c+t+m, c+m, ort+m) a temperatura ambiente (zirconia parcialmente estabilizada PSZ), o un material totalmente cúbico (completamente estabilizada, FSZ). Diferentes autores han encontrado también una fase inestable (t' - ZrO_2) en aleaciones Y_2O_3 - ZrO_2 con altas concentraciones de Y_2O_3 , que se forma durante el enfriamiento de c- ZrO_2 a altas temperaturas. Una posible causa del cambio de fase debido al agregado de impurezas sería el hecho que, los cationes metálicos provenientes del material dopante poseen por lo general valencia 2+ o 3+, ellos reemplazan al catión Zr^{4+} y como resultado de su menor valencia generan va-

cancias en la subred de oxígenos, que son los portadores de carga a alta temperatura. La concentración de impurezas necesarias para la estabilización de las fases tetragonal y/o cúbica depende tanto de la temperatura como del dopante elegido.

Hay gran interés en las fases de altas presiones de los óxidos metálicos [28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Esas fases exhiben típicamente un muy alto coeficiente de compresibilidad y así son candidatos como materiales de alta dureza. De los diferentes óxidos que han sido estudiados, el ZrO_2 y HfO_2 son quienes tienen una potencial fase de ultra alta dureza, y pueden ser utilizados como materiales refractarios [1, 30, 34, 39, 40, 41, 42].

Mediante la aplicación de presión a la fase normal $P2_1/c$, es posible realizar una transición entre las fases ortorrómbica OI (Pbca) y ortorrómbica OII (Pnma). Cuando las presiones aplicadas superan los 30GPa [34]. La transformación OI \rightarrow OII es irreversible, y se obtiene una fase estabilizada Pnma con un coeficiente de compresibilidad (B) entre 312 GPa y 355 GPa, valores que exceden por aproximadamente 80 GPa los valores de la fase normal (B=233GPa). Este último proceso es conocido como endurecimiento[43, 44].

3.1.0.2 Hafnia (HfO_2)

El óxido de hafnio (HfO_2) y materiales basados en hafnio, son tradicionalmente considerados como materiales tecnológicamente importantes en la industria nuclear, como consecuencia de su excepcionalmente alto coeficiente de absorción de neutrones. Luego del descubrimiento de la transformación de endurecimiento a mediados de los 70's, se realizaron investigaciones aplicadas al estudio del endurecimiento en circonia (ZTCs). Ellos son considerados como materiales potencialmente útiles para aplicaciones estructurales a bajas y medias temperaturas ($T < 1000^\circ C$). Debido al hecho que el HfO_2 presenta una estructura cristalina similar y en particular, debido a que la temperatura de transición tetragonal a monoclinica ($\sim 1700^\circ C$) es aproximadamente $700^\circ C$ mayor que la del ZrO_2 , se ha sugerido que la transformación de endurecimiento a alta temperatura puede ser posible (HfO_2 endurecido, HTC). Aunque conceptualmente aceptable, no se ha tenido demasiado éxito en la fabricación de microestructuras y en la evaluación de las propiedades mecánicas de esos materiales. Los valores de tenacidad obtenidos en cerámicos endurecidos de HfO_2 son, en efecto, considerablemente más bajos que aquellos obtenidos en su contraparte ZrO_2 .

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

Las propiedades de los cerámicos endurecidos son excepcionales, una tenacidad a la fractura >15 MPa, el cual es comparable con valores obtenidos para el hierro, y una fuerza a la fractura de 2.4 GPa, han sido medidos en cerámicos endurecidos de ZrO_2 [43, 44, 45, 46, 47]. Sin embargo, las aplicaciones potencialmente importantes de esos cerámicos endurecidos de ZrO_2 se reducen debido a su inestabilidad a bajas (200-400°C) y altas ($>1000^\circ C$) temperaturas [48, 49]. Es teóricamente imposible retener la transformación de endurecimiento en esos cerámicos a temperaturas mayores a los $1000^\circ C$, debido a que la fase tetragonal del ZrO_2 es la fase termodinámicamente estable por encima de la temperatura de transformación monoclinica a tetragonal.

Debido a que el HfO_2 posee una estructura cristalina similar al ZrO_2 y además posee una temperatura de transición de monoclinica a tetragonal mayor ($\sim 1700^\circ C$) que el ZrO_2 , el óxido de hafnio ha sido estudiado como un potencial sustituto del ZrO_2 a elevadas temperaturas.[44, 50, 51]. Se espera que estos materiales exhiban el mecanismo de endurecimiento hasta los $1700^\circ C$, temperatura desde la cual sufren transformaciones de fase inducidas por tensiones. El óxido de hafnio posee un punto de fusión de $2800^\circ C$ lo cual lo hace también muy útil como material refractario de altas temperaturas.[50]

Los óxidos de titanio (TiO_2) y de estaño (SnO_2) cristalizan en la estructura rutilo en condiciones normales. El TiO_2 es uno de los semiconductores disponibles más importantes y es ampliamente interesante debido a sus propiedades en catálisis, foto catálisis, y propiedades electroquímicas. El SnO_2 es ampliamente utilizado en sensores químicos (narices electrónicas). Ambos óxidos tienen una celda unitaria tetragonal y la importancia de las propiedades mecánicas es con el fin de cuantificar la estabilidad de las películas delgadas y gruesas crecidas en diferentes substratos. Es bien sabido que la pérdida de coherencia de la red durante el crecimiento de la película da lugar a tensiones residuales las cuales comprometen la estabilidad de la película. Diversos métodos de difracción son utilizados para determinar la tensión residual midiendo la deformación de la muestra [52]. A manera de obtener los estados de tensiones, los métodos requieren el conocimiento de las constantes elásticas y anisotropías. En el trabajo experimental, la deformación elástica es analizada en diferentes direcciones cristalinas (hkl) en al menos un loop donde las constantes elásticas del monocristal son los parámetros refinables. Métodos teóricos fiables de primeros principios predicen los los valores de las constantes elásticas y anisotropías relativas para el monocristal y la

dependencia de la anisotropía con la estructura, composición y estado de tensiones del material. La descripción de las propiedades termoacústicas en el estado de agregado policristalino puede ser alcanzado utilizando las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill (VRH) [23, 24, 26].

3.1.1 Propiedades Elásticas

Las propiedades elásticas de los sólidos son importantes debido a que ellas dan información de los potenciales de interacción interatómicos y así de las propiedades fundamentales del estado sólido. Esos constantes están también relacionadas termodinámicamente al calor específico y a la expansión térmica. Las propiedades elásticas determinan la respuesta del cristal a fuerzas externas aplicadas, y por lo tanto, definen el módulo de compresibilidad (B), el módulo de corte (G), el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson del material (ν).

Pugh [53] introdujo la relación entre el coeficiente de compresibilidad y el módulo de corte, B/G, para fases policristalinas como un método para medir la relación ductilidad/fragilidad en metales. Altos (bajos) valores de la relación B/G están asociados con ductilidad (fragilidad).

Las constantes elásticas de corte C_{44} , C_{55} y C_{66} dan información acerca de las propiedades de enlace entre planos adyacentes y el carácter anisotrópico de los enlaces. Ellas son, por lo tanto, útiles en la determinación de la estabilidad estructural del cristal. Determinaciones experimentales precisas de las constantes elásticas necesitan de un monocristal puro de grandes dimensiones, y en el caso de muchos cerámicos, son difíciles de obtener. Así, los estudios teóricos de primeros principios, que proporcionan las propiedades elásticas de monocristales y a partir de ellas aproximaciones para las propiedades elásticas en policristales, son de gran importancia.

Una importante aplicación es el conocimiento de las tensiones biaxiales causadas por el crecimiento epitaxial de films delgados en un dado sustrato, como es el caso de la deposición de óxidos, diferentes al SiO_2 , en obleas de silicio [100], utilizados en la industria de la electrónica. Esas tensiones pueden ser calculadas por el conocimiento de las constantes elásticas biaxiales y la pérdida de coherencia de la red en la heteroestructura. En el caso del HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 dichos cálculos de primeros principios en la fase de alta densidad Pnma son escasos en la literatura.[54, 55].

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

A temperatura ambiente y presión por arriba de los 30 GPa, circonia y hafnia son transformados en la estructura ortorrómbica del tipo contunnite denominada OII (cuyo grupo espacial es el Pnma) [1, 30, 34, 40, 56, 57, 58, 59], esta fase es retenida después de una descompresión, con un volumen de equilibrio de 120.6\AA^3 y 118.6\AA^3 respectivamente [60].

Los esfuerzos por determinar las constantes elásticas para las diferentes fases han sido relativamente escasos en la literatura. La mayor dificultad en el cálculo de dichas constantes elásticas a través de métodos de primeros principios se encuentra en el hecho que, se requiere una alta precisión en el cálculo de la energía del cristal y además se debe poder resolver con precisión las pequeñas variaciones de dichas energías (del orden de $1/10$ mRyd por átomo del compuesto) mientras el cristal se encuentra sometido a deformaciones uniaxiales, biaxiales y de corte, todas ellas en el rango lineal. En sistemas de baja simetría, los cálculos de constantes elásticas son escasos. Esto es debido a que, sumado a la necesidad de métodos altamente precisos para evaluar las diferencias de energías y/o el cálculo de las tensiones en el cristal, se requieren para el cálculo un número apreciable de pequeñas deformaciones para determinar el conjunto completo de constantes elásticas. Ellas, además, se incrementan cuando la simetría del sistema disminuye, pasando de tres constantes elásticas independientes para cristales altamente simétricos (simetría cúbica) a nueve constantes C_{ij} para cristales con simetría ortorrómbica.

Según trabajos realizados anteriormente [61], cálculos extensivos realizados sobre el sistema HfO_2 en diferentes fases, utilizando diferentes conjuntos bases: doble- ζ (DZ), doble- ζ polarizado, simple- ζ (SZ) y simple- ζ polarizado (SPZ) y con diferentes grados de confinamiento de los orbitales atómicos. Se mostró que la mejor relación entre precisión y eficiencia se encontró con la utilización de la base simple- ζ en el hania si este es combinado con pseudopotenciales en los cuales los átomos metálicos se incluyen las correcciones parciales del core. Lo encontrado se aplicó también al ZrO_2 . Esta base SZ y la aproximación LDA han mostrado que dan resultados aceptables en el estudio de los parámetros estructurales así como en las energías relativas en el tratamiento de los polimorfos de hafnia y circonia. Un estudio detallado de los polimorfos en HfO_2 [61] mostró sus cualidades en la descripción de las entalpías y otros parámetros estructurales, como por ejemplo, orbitales atómicos, parámetros de

red, comparados con otros cálculos de primeros principios[62, 63]. En aquéllos trabajos y en este, se encontró que los parámetros estructurales (longitudes de los ejes y volúmenes de equilibrio) y coeficiente de compresibilidad calculados en la fase Pnma usando el paquete de programas SIESTA con bases SZ y DZ, difieren en menos que un 1 % y 3 % respectivamente. Una grilla espacial equivalente a una onda plana con energía de corte de al menos 900eV fué utilizada para proyectar la densidad de carga y calcular los potenciales de intercambio, correlación y Hartree. La integración en la primer zona de Brillouin se realizó utilizando una grilla de puntos equiespaciada de 50 a 75 puntos en el espacio recíproco.

El método SIESTA permite calcular las energías totales en estructuras cristalinas con simetría arbitraria, e incluye cálculos del tensor de tensiones, como se detalla en [64].

En un intento por caracterizar el comportamiento mecánico de cristales de circonia y hafnia en la fase Pnma, se estimaron las constantes elásticas de dichos sistemas. Para comparar las propiedades mecánicas medidas en cerámicos de naturaleza policristalina, se utilizó las aproximaciones de Voigt-Reuss-Hill [23, 24, 26]

Las constantes elásticas C_{ij} definen la dureza del cristal cuando se encuentra sometido a una tensión externa aplicada. Para el caso de pequeñas deformaciones (isotérmicas) se espera que la energía elástica (energía del cristal deformado menos la energía del cristal sin deformar) presente una dependencia cuadrática con el tensor de deformaciones (ley de Hooke)[65]. El tensor de constantes elásticas se puede representar como mencionamos con anterioridad, por medio de una matriz cuadrada de 6×6 , con 36 elementos. Debido a la simetría del tensor ($C_{ij} = C_{ji}$), el número máximo de componentes se reduce a 21, que es el mínimo número de constantes elásticas independientes para la estructura triclinica, que posee solamente en su grupo de simetría a la identidad [66].

Para otros cristales con mayores simetrías, el número de constantes se reduce aún más. Para el caso extremo de cristales con simetría cúbica, el número de constantes independientes se reduce a tres (C_{11}, C_{12}, C_{44}) [34] y para cristales con estructuras ortorrómbicas, el número de constantes elásticas es nueve ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) [22, 34, 67].

La energía elástica por unidad de volumen de un cristal cúbico arbitrariamente deformado, como una función de las deformaciones u_i , puede expresarse de la siguiente

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

manera[65, 68]:

$$F = \frac{1}{2}C_{11}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + C_{12}(u_1u_2 + u_1u_3 + u_2u_3) + 2C_{44}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) \quad (3.1)$$

y para cristales ortorrómbicos (con simetría Pnma) la energía se escribe:

$$F = \frac{1}{2}(C_{11}u_1^2 + C_{22}u_2^2 + C_{33}u_3^2) + C_{12}u_1u_2 + C_{13}u_1u_3 + C_{23}u_2u_3 + 2(C_{44}u_4^2 + C_{55}u_5^2 + C_{66}u_6^2) \quad (3.2)$$

3.1.2 Detalles del Cálculo

El código SIESTA [64] se utilizó para el cálculo de la energía total, fuerzas atómicas y tensiones, resolviendo las ecuaciones mecánico cuánticas utilizando la aproximación de la Funcional de la Densidad en la aproximación de la densidad local (LDA) parametrizadas por Ceperley-Alder [69] y la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [70]. La interacción entre los electrones y el core iónico son simulados a través de pseudopotenciales conservadores de la norma Trullier-Martins [71]. El conjunto base es construido con orbitales pseudopotómicos (PAO's) del tipo Sankey-Niklewsky, generalizados para incluir decaimientos múltiple- ζ los cuales son utilizados para representar las funciones de onda de valencia.

Aquí se han generado los pseudopotenciales para cada uno de los átomos que intervienen en cada compuesto. En el caso del Hf, hemos encontrado que no es necesario incluir la capa Hf-4f en la valencia para alcanzar resultados apropiados aún en los casos más demandantes del colapso de volumen de la fase cotunnite (el volumen disminuye en un 14 %) [61, 62]. Sin embargo se encuentra que es importante incluir correcciones parciales de core a la generación de los pseudopotenciales de Zr y Hf de manera de encontrar volúmenes de equilibrio apropiados con diferentes conjuntos bases. Así, se han generado los pseudopotenciales atómicos del Zr utilizando la configuración atómica [Kr]5s²4d² y para el pseudopotencial del Hf [Xe4f¹⁴]6s²5d². Los radios de corte elegidos para ambos pseudopotenciales fueron 2.7, 2.9 y 2.5 a.u. para los orbitales s, p y d respectivamente. Para el oxígeno se utilizó 1.15 a.u. para los canales s y p y 0.8 a.u. para los canales d y f respectivamente.

Para obtener las constantes elásticas, los parámetros estructurales de equilibrio de esos óxidos en la fase cotunnite fueron encontrados minimizando la energía, a través de la relajación de las coordenadas atómicas y los vectores de la celda. Los autoestados de Kohn-Sham fueron expandidos en una base de orbitales numéricos. Todos los cálculos se basaron en extensivas pruebas

Durante la simulación, cada curva tensión-deformación se determinó incrementando la cantidad de deformación en el cristal, y permitiendo relajaciones de todas las coordenadas internas de los átomos mediante la técnica del gradiente conjugado (CG).

Los procesos de relajación se llevaron a cabo hasta que las fuerzas en los átomos y las presiones en la celda estuvieron por debajo de 0,04 eV/Å y 0,1 GPa respectivamente. Un valor de temperatura de 25meV (298K) se utilizó en todos los casos, para desplazar ligeramente la configuración atómica inicial. Cada sistema se deformó comenzando desde la configuración de energía mínima.

3.1.3 Determinación de Constantes Elásticas

La fase ortorrómbica Pnma, denominada cotunnite, pertenece al grupo de óxidos del grupo IV B y posee tres parámetros de red **a**, **b**, **c**, con una red de Bravais con vectores (a,0,0), (b,0,0) y (c,0,0). Esta estructura se observa en la figura 3.2

Aplicando un pequeño conjunto de deformaciones, las componentes de las tensiones sobre la celda son calculadas directamente por el código y asociadas a las diferentes constantes elásticas mediante la relación tensión-deformación establecida por la teoría de elasticidad.

Las componentes del tensor de tensiones están relacionadas a los elementos del tensor de deformaciones a través de la ley de Hooke generalizada, la cual puede ser expresada como[66].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}e_{kl} \Rightarrow \sigma_i = C_{ij}e_j \Rightarrow \vec{\sigma} = \hat{C}\vec{e} \quad (3.3)$$

En la segunda ecuación se ha utilizado la notación de Voigt, reemplazando xx,yy, zz, yz, xz, xy, por 1,2,3,4,5,6 en la cual σ_i son los elementos de la matriz de tensiones (i=1-6). e_j son los elementos de la matriz de deformaciones (j=1-6). C_{ij} son los elementos de la matriz de constantes elásticas (i=1-6; j=1-6).

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

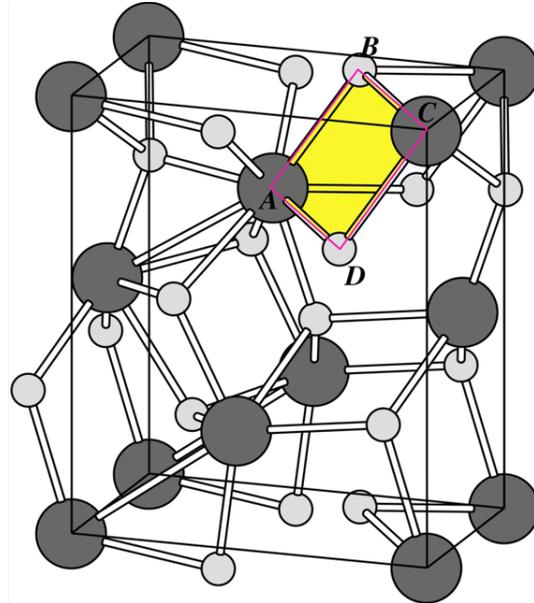


Figura 3.2: Celda convencional de la fase Pnma (cotunnite). Esferas en gris oscuro representan átomos metálicos. A, B, C y D muestran los átomos sobre los cuales se realiza el mapa de densidad de carga de la figura 3.53.6

El tensor de constantes elásticas que posee 21 constantes independientes, queda reducido, mediante las operaciones de simetría que posee la red ortorrómbica, a la siguiente expresión según su notación matricial[22]:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Cada una de los coeficientes C_{ij} se obtienen mediante regresión lineal a la ecuación $\sigma = Ce$, aplicando un grupo de deformaciones e_i .

Las constantes elásticas C_{11} , C_{22} y C_{33} se obtienen realizando deformaciones uniaxiales a los ejes cristalinos **a**, **b** y **c** respectivamente. Para disminuir el efecto de la anarmonicidad, se realizaron las deformaciones e_i en el rango -0.02 a 0.02. Las constantes elásticas se determinan a partir del coeficiente lineal de un polinomio de tercer

orden utilizado para ajustar la curva σ_i - e_i .

Para estas distorsiones, el volumen no permanece constante, y la ley de Hooke se resume a:

$$\sigma_1(e_1) = C_{11}e_1, \quad \sigma_2(e_2) = C_{22}e_2, \quad \sigma_3(e_3) = C_{33}e_3 \quad (3.5)$$

Para la determinación de las constantes elásticas C_{44} , C_{55} , C_{66} , se realizaron deformaciones cortantes que mantienen el volumen de la celda según las referencias [72, 73]. Bajo esas condiciones, la ley de Hooke se escribe:

$$\sigma_4(e_4) = C_{44}e_4 \quad (3.6)$$

El último grupo de constantes (C_{12} , C_{13} , C_{23}) son determinadas indirectamente, aplicando deformaciones que modifican el volumen de la celda Pnma.

$$\sigma_1(e_1) = C_{11}e_1 + C_{12}e_2 \implies \sigma_1(e) = (C_{11} + C_{12})e \quad (3.7)$$

en el cual e es una pequeña deformación. C_{12} se obtiene de la ecuación 3.7, mientras que C_{11} ya ha sido calculada a partir de 3.5.

3.1.3.1 Simulación, Resultados y Discusiones: Propiedades Estructurales y Elásticas

En hafnia, los parámetros de red iniciales y coordenadas atómicas fueron obtenidas de trabajos teóricos previos o datos experimentales disponibles [73]. Entonces los parámetros de la celda y las coordenadas atómicas fueron completamente relajadas mediante la técnica del gradiente conjugado. Los datos estructurales finales se encuentran en las tablas 3.1,3.2,3.3. Los volúmenes calculados con LDA son 31.18, 30.22 y 23.81 Å³ para HfO₂, ZrO₂ y TiO₂ respectivamente. Sin embargo, los mismos valores calculados con GGA son 32.07, 33.47 y 25.38 Å³ para HfO₂, ZrO₂ y TiO₂ respectivamente. Esos valores son próximos a los obtenidos en experimentos y cálculos teóricos previos con métodos de primeros principios. Como puede verse en las tablas 3.1,3.2,3.3, los volúmenes aquí calculados con el método SIESTA en la aproximación LDA se encuentran en mejor acuerdo con respecto al volumen experimental, 23.017 Å³ ([74]).

En TiO₂, los ejes **a**, **b** y **c** calculados con SIESTA en la aproximación LDA, muestran un buen acuerdo con datos experimentales (con barras de error por debajo del 2 %)

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

ver 3.1, aunque en este compuesto el método NFP-LMTO-LDA se observa que posee la mejor aproximación (barras de error por debajo del 1 %). En cambio SIESTA-GGA da valores incrementados de los ejes **a** y **b** los cuales se apartan un 4 y 5 % respectivamente con respecto a los experimentos. De la misma manera, el volumen de equilibrio se incrementa alrededor de un 10 %. Todas las coordenadas internas tienen un buen acuerdo con respecto a los experimentos y cálculos previos realizados por Dewhurst y Lowther [74].

En ZrO_2 , la longitud de los ejes **a**, **b**, **c** y los volúmenes de equilibrio calculados con el código SIESTA en la aproximación LDA muestran un buen acuerdo con los datos experimentales disponibles [1, 30] y evaluaciones teóricas previas [74, 75, 76] (3.2). Aunque el volumen calculado aquí con GGA se ve incrementado en un 10 %, como en el caso del TiO_2 , las coordenadas internas de los átomos tienen un buen acuerdo con estimaciones teóricas previas (3.2).

En el último caso, el HfO_2 , las longitudes de los ejes **a**, **b**, **c** y el volumen calculado aquí con el código SIESTA en la aproximación LDA, están en muy buen acuerdo con los datos experimentales disponibles [30, 42], como así también con cálculos teóricos previos [62, 76] (Tablas 3.1–3.3).

Las propiedades elásticas bajo presión hidrostática fueron también estudiadas con el código SIESTA en las aproximaciones LDA y GGA, En la figura 3.3(a), se muestran las curvas presión-volumen obtenidas para TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 , resultantes de la aplicación de presiones entre -4 y 16 GPa, donde los parámetros de la celda (ángulos y longitudes), como así también las coordenadas atómicas internas, se han permitido relajar a cada presión. Los datos fueron ajustados a la ecuación de Birch-Murnaghan de tercer orden no lineal $P - V$ [1], de la cuál se obtuvo el coeficiente de compresibilidad B y su derivada con la presión B'_0 : $B_0= 341$ GPa, 335 GPa y 336 GPa, y $B'_0=3.85$, 3.36 y 5.35 para TiO_2 , HfO_2 y ZrO_2 respectivamente.

En la figura 3.3(b), se muestran las relaciones presión-volumen, calculadas según procedimientos similares a la figura 3.3(a), pero con la aproximación GGA. En este caso, se observan cambios en los coeficientes de compresibilidad calculados, los cuales cambian de $B_0=281$ GPa, 248 GPa y 227 GPa en TiO_2 , HfO_2 y ZrO_2 , respectivamente. Todos los casos fueron ajustados a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan [1].

Tabla 3.1: Parámetros de equilibrio estructural para TiO₂- Pnma.

Ortorróm bica(TiO ₂)	SIESTA LDA	SIESTA GGA	NFP LMTO ^a	LDA ^b	Experi mental ^c
V ₀ [Å ³]	23.812	25.38	23.239	26.14	23.017
a[Å ³]	5.10	5.33	5.12	5.259	5.163
b[Å ³]	3.059	3.17	3.025	3.145	2.989
c[Å ³]	6.097	5.99	6.01	6.322	5.966
Ti(x)	0.274	0.238	0.244	0.2527	0.264
Ti(y)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Ti(z)	0.106	0.114	0.119	0.1063	0.1110
O ₁ (x)	0.365	0.366	0.36	0.3611	0.346
O ₁ (y)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
O ₁ (z)	0.4125	0.431	0.428	0.4212	0.422
O ₂ (x)	0.027	0.041	0.027	0.0137	0.012
O ₂ (y)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
O ₂ (z)	0.344	0.336	0.337	0.3472	0.325

(a) Ref.[77]

(b) Ref.[74]

(c) Ref.[56] y referencias citadas allí.

La aproximación GGA fue utilizada para calcular los parámetros estructurales y los módulos de compresión a modo de comparación. En este caso, una sobrestimación de los parámetros estructurales y una subestimación del módulo de compresión fueron encontrados en TiO₂, HfO₂ y ZrO₂ con respecto a los cálculos realizados aquí y en [61, 62, 76, 78] con la aproximación LDA.

Los resultados de las constantes elásticas se muestran en la tabla 3.4. En titania, zirconia y hafnia, se encuentra que las constantes elásticas uniaxiales se incrementan notablemente con respecto a las correspondientes a las fases normales de cada óxido. En TiO₂, por ejemplo, comparando los resultados en la estructura cotunnite (LDA) con datos de la fase rutilo experimental [2], se encuentra que $C_{11}^{LDA}=688$ GPa se encuentra muy por encima de $C_{11}^{Rut}=268$ GPa, mientras que $C_{33}^{LDA}=649$ GPa es mucho mas grande que $C_{33}^{Rut}=484$ GPa. Para ZrO₂, por otro lado, el valor de $C_{11}^{LDA}=618$ GPa supera al valor experimental de la fase monoclinica (m) $C_{11}^m=361$ GPa, $C_{22}^{LDA}=510$ GPa es mayor que $C_{22}^m=408$ GPa, mientras $C_{33}^{LDA}=649$ GPa dobla al valor $C_{33}^m=258$ GPa. Sin embargo, los módulos de corte son mayores pero no muy diferentes con respecto a las fases normales. En TiO₂, los valores calculados de $C_{44}^{LDA}=129$ GPa es ligeramente mayor que

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

Tabla 3.2: Parámetros de equilibrio estructural para ZrO_2 -Pnma.

Ortorróm bica(ZrO_2)	SIESTA LDA	SIESTA GGA	GGA ^a	LDA ^b	LDA ^c	Experi mental ^d	Experi mental ^e
$V_0[\text{Å}^3]$	30.225	33.47	30.859	29.4125	30.57	30.58	30.16
$a[\text{Å}^3]$	5.61	5.77	5.61	5.71	5.59	5.620	5.5873
$b[\text{Å}^3]$	3.285	3.45	3.347	3.25	3.34	3.347	3.3298
$c[\text{Å}^3]$	6.55	6.71	6.5658	6.34	6.55	6.503	6.4847
Zr(x)	0.247	0.246	0.246	0.251	0.247	0.262	
Zr(y)	0.25	0.25	0.25	0.250	0.25	0.250	
Zr(z)	0.113	0.112	0.113	0.109	0.118	0.109	
$O_1(x)$	0.3633	0.360	0.36	0.364	0.360	0.35	
$O_1(y)$	0.25	0.25	0.25	0.250	0.25	0.25	
$O_1(z)$	0.421	0.426	0.425	0.422	0.429	0.45	
$O_2(x)$	0.030	0.0264	0.024	0.021	0.028	0.04	
$O_2(y)$	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
$O_2(z)$	0.335	0.34	0.338	0.328	0.333	0.33	

(a) Ref.[76]

(b) Ref.[75]

(c) Ref.[74].

(d) Ref.[1]

(e) Ref.[34]

$C_{44}^{Rut}=124$ GPa, mientras que $C_{66}^{LDA}=204$ GPa está próxima al valor $C_{66}^{Rut}=190$ GPa. En ZrO_2 $C_{44}^{LDA}=99$ GPa es igual a $C_{44}^m=99$ GPa, $C_{55}^{LDA}=178$ GPa dobla al valor $C_{55}^m=81$ GPa, mientras $C_{66}^{LDA}=174$ GPa supera el valor de $C_{66}^m=126$ GPa (ver [2, 60, 79]. Hay que recalcar que las constantes elásticas están relacionadas a la ionicidad del compuesto y al número de átomos de oxígeno que rodean a cada ión metálico [72]. En HfO_2 y ZrO_2 , el número de coordinación normal, de la fase monoclinica $P2_1/c$ es 7, mientras que en TiO_2 , la estructura rutilo posee coordinación 6. Ambas estructuras incrementan el coeficiente de compresibilidad cuando sufren la transformación a la fase altamente densa cotunnite, en la cual la coordinación es 9. Debido a que el coeficiente de compresibilidad B_0 depende de las constantes elásticas uniaxiales y biaxiales (ver la primera de las ecuaciones 2.112, altos valores para las constantes C_{11} , C_{22} y C_{33} , y en las constantes C_{12} , C_{13} y C_{23} , determinaran una alta resistencia a la deformación del volumen bajo compresión hidrostática en esa fase.

Tabla 3.3: Equilibrio estructural para HfO₂ en la fase Pnma.

Ortorróm bica(HfO ₂)	SIESTA LDA	SIESTA GGA	GGA ^a	LDA ^b	LDA ^c	Experi mental ^d	Experi mental ^e
V ₀ [Å ³]	29.05	32.07	29.732	29.89	30.66	29.652	29.68
a[Å ³]	5.55	5.66	5.553	5.557	5.48	5.5544	5.55
b[Å ³]	3.25	3.39	3.302	3.293	3.35	3.3070	3.311
c[Å ³]	6.44	6.67	6.4842	6.531	6.68	6.4572	6.461
Hf(x)	0.247	0.247	0.246	0.245	0.249	0.2461	
Hf(y)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
Hf(z)	0.113	0.115	0.112	0.115	0.115	0.1104	
O ₁ (x)	0.360	0.346	0.359	0.359	0.360	0.3591	
O ₁ (y)	0.250	0.250	0.25	0.250	0.250	0.25	
O ₁ (z)	0.426	0.431	0.426	0.426	0.425	0.4256	
O ₂ (x)	0.022	0.016	0.024	0.025	0.022	0.0245	
O ₂ (y)	0.75	0.75	0.75	0.750	0.750	0.75	
O ₂ (z)	0.339	0.347	0.339	0.337	0.339	0.3388	

(a) [76]

(b-c) [62] y referencias citadas allí..

(d) [34]

(e) [42]

Puesto que las constantes elásticas correspondientes a deformaciones de corte (ver figuras 3.4(a–c)) no incrementan su valor en esta fase de alta densidad, este comportamiento puede ser visto como un incremento en la anisotropía encontrada en el presente sistema con simetría ortorrómbica (ver figura 3.2).

Puesto que las muestras monocristalinas son difíciles de crecer en los tamaños necesarios para realizar medidas precisas de las constantes elásticas C_{ij} , hay una escasez de información respecto a ellos en las fases de alta densidad. Por otro lado, pueden encontrarse mediciones experimentales para el coeficiente de compresibilidad, como así también los parámetros de red y posiciones atómicas.

Considerando que un agregado policristalino es un conjunto de monocristales con una orientación aleatoria, la determinación de la función que relaciona las tensiones y las deformaciones pueden ser establecidas en dos casos extremos: igualando cualquier deformación uniforme en el agregado policristalino al valor de la deformación externa o bien igualando la tensión uniforme al valor de tensión externa. El primer esquema es

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

Tabla 3.4: Constantes elásticas calculadas del grupo IV-B: para los óxidos TiO₂, HfO₂, ZrO₂ con la simetría Pnma, comparados con otros cálculos LDA y un modelo de potenciales.

Constantes Elásticas GPa	Titania TiO ₂			Zirconia ZrO ₂			Hafnia HfO ₂		
	SIESTA LDA	SIESTA GGA	NFP-LMTO ^a	SIESTA LDA	PP-PAW LDA ^b	Model Pot. EMP ^c	SIESTA LDA	SIESTA GGA	Model Pot. EMP ^c
C ₁₁	688	619	646	619	474	463	664	502	477
C ₂₂	510	350	475	450	348	400	575	261	415
C ₃₃	649	282	635	632	314	429	640	597	446
C ₁₂	258	218	250	176	164	165	193	122	172
C ₁₃	240	178	229	210	201	193	236	159	202
C ₂₃	253	82	283	224	149	249	235	244	151
C ₄₄	129	52	148	107	68	31	137	78	31
C ₅₅	133	43	203	178	114	113	185	90	117
C ₆₆	204	219	246	174	132	126	165	111	132

(a) Presente trabajo.

(b) PP-PAW [54]

(c) Modelo empírico [60]

llamada la aproximación de Voigt [24] y la última es la aproximación de Reuss [23].

Mediante la aplicación de los casos mínimos y máximos al sistema ortorrómbico, un caso intermedio puede resultar en valores que están en mejor acuerdo con los resultados experimentales, como se ha hecho en [72]. Siguiendo la metodología del trabajo citado, junto con las consideraciones realizadas por Hill [26] para los cuales las ecuaciones de Voigt y Reuss representan los límites superior e inferior de las propiedades elásticas policristalinas, el coeficiente de compresibilidad B_0 y el módulo de corte G_0 fueron estimados como la media aritmética de esos casos extremos (ver ecuaciones 2.112).

$$B_0 = B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad G_0 = G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (3.8)$$

en este caso, S_{ij} son las compliancias elásticas, mientras que los subíndices V, R, H denotan las aproximaciones de Voigt, Reuss, Hill respectivamente. El módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (ν) fueron determinados utilizando las relaciones [65].

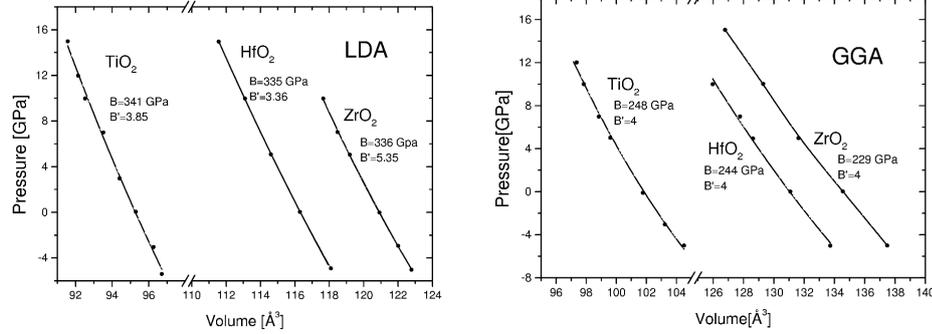


Figura 3.3: Relaciones presión-volumen *ab-initio* calculadas con el código SIESTA en las aproximaciones LDA y GGA. Todos los parámetros de celda y coordenadas atómicas fueron relajadas después de la aplicación de una presión externa. El módulo de compresibilidad y su derivada con la presión, B_0 y B'_0 fueron obtenidos a partir del ajuste a una ecuación de tercer orden (Birch-Murnaghan P-V) [1].

$$E = \frac{9B_0G_0}{3B_0 + G_0} \quad \nu = \frac{3B_0 - 2G_0}{2(3B_0 + G_0)} \quad (3.9)$$

En la tabla 3.5, los valores medios del coeficiente de compresibilidad, módulo de corte y módulo de Young con las aproximaciones antes mencionadas son comparadas con resultados experimentales y valores obtenidos con otros métodos teóricos. Todos los valores son evaluados en la aproximación policristalina.

Los coeficientes de compresibilidad B_0 calculados utilizando el código SIESTA y las aproximaciones policristalinas fueron: 370, 320 y 354 GPa para TiO₂, ZrO₂ y HfO₂ respectivamente, y valores similares para monocristales, y calculados con presiones de 341, 335 y 336 GPa para TiO₂, ZrO₂ y HfO₂ respectivamente. Esos valores teóricos son comparados con $B_0^{esp}=431$ GPa para TiO₂ [56], $B_0^{exp}=278-332$ GPa para ZrO₂ [30, 34, 58, 59] y $B_0^{exp}=312-340$ GPa para HfO₂ [1, 34, 57, 80]. En cambio, los cálculos realizados con el código NFP-LMTO resultan en un $B_0^t=362$ GPa, para TiO₂, el cual está un poco por debajo de cálculos previos realizados con otro código similar, $B_0^t=386$ GPa [56]. Sin embargo, el valor calculado con el código SIESTA en la aproximación GGA es $B_0^t=221$ GPa lejos de todos los valores teóricos mencionados.

Considerando que el módulo de corte representa la resistencia a la deformación plástica, mientras que el coeficiente de compresibilidad representa la resistencia a la

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

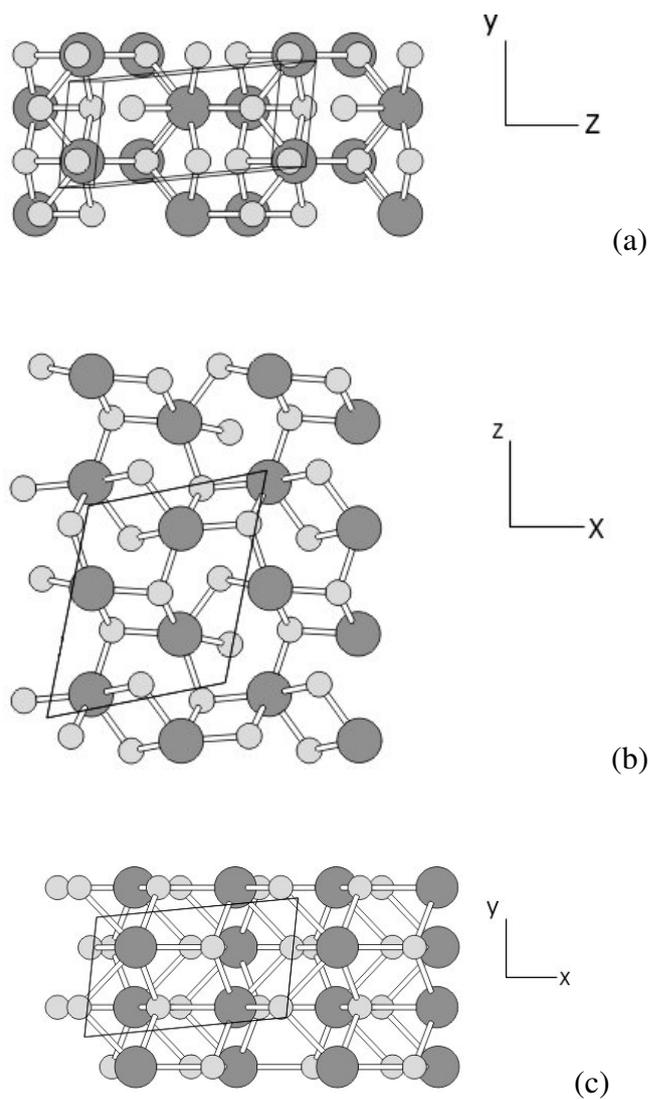


Figura 3.4: Celda primitiva sujeta a diferentes deformaciones de corte: (a) deformación e_4 , (b) deformación e_5 y (c) deformación e_6

fractura, un alto (bajo) valor de B/G está asociado con ductilidad (fragilidad). Un valor crítico para la transición ductilidad-fragilidad puede ser visto en [53] y corresponde a un valor de 1.75. Los valores obtenidos aquí con el código SIESTA y LDA son 2.28, 1.92 y 2.01 para titania, zirconia y hafnia respectivamente. Similares valores fueron obtenidos para TiO_2 con SIESTA-GGA: 2.3 y con NFP-LMTO-LDA: 2.22. Sin embargo, se debe notar que, con SIESTA-GGA, B_0 y G_0 son subestimados.

Tabla 3.5: Valores medios de módulo de compresibilidad B_0 , módulo de corte G_0 y módulo de Young E_0 calculados con las fórmulas de Reuss-Voigt-Hill en las aproximaciones LDA y GGA, y comparados con los datos disponibles en la bibliografía. Todos los módulos elásticos se encuentran expresados en GPa.

Polic.	TiO_2				ZrO_2		HfO_2	
	SIESTA LDA	SIESTA GGA	NFP-LMTO ^a LDA	FP-LMTO ^b LDA	SIESTA LDA	PP-PAW LDA ^c	SIESTA LDA	SIESTA GGA
B_0^t	370	221	362	386±10	320	254	354	246
B_{exp}			431 ^b		332 ^d , 296 ^e , 278 ^f		340 ^g , 312 ^h	
G_0^t	162	96	163	–	160	112	176	103
E^t	424	251	425	–	411	293	453	271

- | | |
|------------------|--------------|
| (a) Present work | (e) Ref.[57] |
| (b) Ref.[56] | (f) Ref.[58] |
| (c) Ref.[54] | (g) Ref.[1] |
| (d) Ref.[30] | (h) Ref.[59] |

3.1.3.2 Anisotropías Elásticas

Es bien conocido que las microfracturas inducidas en cerámicos son debidas al coeficiente de expansión térmica anisotrópico, como así también a la anisotropía elástica. En óxidos estructurales, la anisotropía elástica es importante para comprender las propiedades elásticas, con el fin de encontrar los mecanismos para su durabilidad. Todos los monocristales conocidos son esencialmente anisotrópicos, y una descripción apropiada de dicho comportamiento es importante para la ciencia y la ingeniería como así también la física de los cristales. El factor de anisotropía de corte para los planos de corte $\{100\}$ entre las direcciones $\langle 011 \rangle$ y $\langle 010 \rangle$ se define como [72].

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.10)$$

Para los planos de corte $\{010\}$, entre las direcciones $\langle 101 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$ es:

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (3.11)$$

y para los planos $\{001\}$, entre las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 010 \rangle$ es:

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (3.12)$$

en los cuales un valor unidad indica isotropía elástica, y cualquier separación de la unidad corresponde a cierto grado de anisotropía elástica.

Para todos ellos, SIESTA mostró que los coeficientes de anisotropía más pronunciados fueron encontrados por A_1 , los cuales son, en todos los sistemas, cercanos a un medio. Este caso corresponde a deformaciones del tipo e_4 , relacionados con planos deslizantes $\{100\}$ donde la constante elástica es débil, como se muestra en la figura 3.4(a). Puesto que A_2 y A_3 son muy próximos a la unidad, todos los cristales son menos anisotrópicos en aquellos casos.

En TiO_2 , se ha realizado un cálculo similar con el código NFP-LMTO, en el cual el núcleo de ambos átomos de Ti y O son tratados en diferentes maneras con respecto a la aproximación pseudopotencial. En este último caso, los electrones del núcleo iónico del átomo de Ti se mantienen congelados y se permiten superposición con átomos vecinos (aproximación FOCA). Se han encontrado buen acuerdo entre ambos métodos, SIESTA y NFP-LMTO: la tabla 3.4 muestra que las constantes elásticas uniaxiales y biaxiales están en buen acuerdo (con una barra de error del 10%) aunque para las constantes elásticas de corte C_{55} y C_{66} las diferencias son más pronunciadas. Debido a esto, la tabla 3.5 muestra un marcado acuerdo entre los valores promedios de B_0^t , G_0^t y E_0^t para ambos métodos. Sin embargo, la diferencia en G_0^t se ve amplificada en los factores de anisotropía elástica mostrados en la tabla 3.6. Por lo tanto, debe tomarse especial cuidado en este caso y se debe hacer una revisión en futuros trabajos.

En un cristal cúbico, el coeficiente de compresibilidad direccional es el mismo para todas las direcciones y por lo tanto solamente la anisotropía de corte es suficiente para describir la anisotropía elástica. Sin embargo, en un cristal ortorrómbico, la anisotropía elástica proviene del coeficiente de compresibilidad direccional sumado a la

Tabla 3.6: Factores de anisotropía de corte para óxidos del grupo IV-B. Calculados con las aproximaciones LDA y GGA

Constantes	TiO ₂		ZrO ₂	HfO ₂	
	SIESTA	NFP-LMTO	SIESTA	SIESTA	SIESTA
	LDA	LDA	LDA	LDA	GGA
A ₁	0.60	0.72	0.52	0.66	0.40
A ₂	0.81	1.49	1.13	0.99	0.97
A ₃	1.20	1.59	0.94	0.77	0.86

anisotropía de corte. La anisotropía en el coeficiente de compresibilidad a lo largo del eje **a** (B_a) y el eje **c** (B_c) con respecto a **b** (B_b) puede ser expresado como:

$$A_{B_a} = \frac{B_a}{B_b} = \alpha \quad \text{y} \quad A_{B_c} = \frac{B_c}{B_b} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{respectivamente} \quad (3.13)$$

donde α y β son constantes definidas como.

$$\alpha = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{13})(C_{22} - C_{12}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})} \quad (3.14)$$

$$\beta = \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{12} - C_{23})(C_{13} - C_{23})}$$

Los factores de anisotropía de compresibilidad a lo largo de los ejes cristalográficos se muestran en la tabla 3.7 y han sido calculadas a partir de las ecuaciones 3.13 donde α y β son definidos en la ecuación 3.14. Se debe notar que cualquier apartamiento de la unidad corresponde a un grado de anisotropía elástica. En este caso, los factores de anisotropía más grandes corresponden a titanía y zirconia.

3.1.3.3 Propiedades Termoelásticas

La temperatura de Debye es un parámetro físico importante en sólidos puesto que este define la escala de temperaturas para las vibraciones atómicas y está relacionado a la velocidad del sonido en el sólido también. Un método común para el cálculo de la temperatura de Debye (θ_D) proviene del conocimiento de las propiedades elásticas

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

Tabla 3.7: Valores de los factores de anisotropía para compresión hidrostática a lo largo de los ejes cristalográficos. Las primeras dos columnas son calculadas de las ecuaciones 3.13 y 3.14.

	$A_{B_a}(\alpha)$	$A_{B_c}(\beta)$
TiO ₂	1.650	1.480
ZrO ₂	1.640	1.630
HfO ₂	1.235	1.330

del material, el cual es empleado para calcular la velocidad media de propagación del sonido v_m y entonces se determina θ_D :

$$\theta_{Dp} = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{6\pi^2 N}{V_0} \right]^{1/3} v_m \quad (3.15)$$

en el cual $\hbar=h/2\pi$, h = constante de Planck, k_B = constante de Boltzman, N = número de iones en la celda unidad, V_0 = volumen de equilibrio, v_m = valor medio de la velocidad del sonido, la cual se define de:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.16)$$

en la cual v_l y v_t son las velocidades de una onda en la red con polarizaciones longitudinal y transversal respectivamente. Estas son calculadas por las ecuaciones de Navier a partir del conocimiento del módulo de corte G_0 y el coeficiente de compresibilidad B_0 :

$$v_t = \sqrt{\frac{G_0}{\rho}}, \quad v_l = \left[\frac{(B_0 + \frac{4}{3}G_0)}{\rho} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

Puesto que la aproximación LDA subestima ligeramente el volumen de equilibrio de la celda, la densidad de masa es por lo tanto mayor y resulta en una velocidad del sonido que se ve ligeramente incrementada. Los valores obtenidos de la temperatura de Debye del policristal calculadas con la ecuación 3.15 es 897 K para titanía, y se encuentra por arriba del valor medido de 790 K para la fase rutilo [81](esto es razonable de pensar debido a la alta densidad de masa y fragilidad de la fase Pnma con respecto

a la fase rutilo), mientras que para HfO_2 y ZrO_2 se han calculado 549 K y 695 K, respectivamente. Los valores de las velocidades predichas junto a los coeficientes de Poisson y temperaturas de Debye son mostradas en la tabla 3.8. En esta tabla, también se incluyen valores similares que se calcularon con el método NFP-LMTO [82, 83].

Tabla 3.8: Coeficientes de Poisson calculados, velocidades transversal, longitudinal y media del sonido, y temperaturas de Debye θ_D para óxidos del grupo IV-B en la aproximación policristalina. A menos que se indique, todos los cálculos fueron realizados con la aproximación LDA.

Propiedades	TiO_2		ZrO_2	HfO_2		
	SIESTA	NFP-LMTO ^a	SIESTA	SIESTA	SIESTA-GGA	EMP ^b
ν	0.31	0.304	0.27	0.288	0.32	0.34
v_t (m/s)	5436	5350	4985	3999	3215	2815
v_t (m/s) Exp ^c		5500				
v_l (m/s)	10327	10078	9016	7339	6229	5717
v_l (m/s) Exp ^c		10300				
v_m (m/s)	6078	5976	5554	4461	3599	3161
v_m (m/s) Exp ^c		6900				
θ_D (K)	904	899	765	603	483	306
θ_D (K)Exp ^c		790				

(a) Referencia [77]

(b) Modelo de potencial , ver Ref. [60]

(c) Medidas en Rutilo [81]

Altos valores del coeficiente de Poisson ν asociados con importantes incrementos de fuerzas interatómicas entre dos cuerpos, comparadas con los términos de tres cuerpos, correspondientes a fuerzas de flexión las cuales son típicas de enlaces covalentes. En HfO_2 , con la aproximación GGA [62] y el modelo de potenciales [60] dan valores de $\nu=0.286$ dados por LDA, los cuales indican que LDA-SIESTA realiza los enlaces covalentes y sus interacciones. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran las diferencias densidades de carga entre las aproximaciones LDA y GGA. Las densidades electrónicas alrededor del los átomos de oxígenos son más elongadas hacia los iones metálicos en LDA (ver figura 3.5) que la casi simétrica densidad provista por GGA. Además, ciertas interac-

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

ciones covalentes entre átomos de oxígenos vecinos pueden ser visualizadas. De las tablas 3.4, 3.5 y 3.8 se encuentra un buen acuerdo en las propiedades elásticas entre los métodos SIESTA y NFP-LMTO en TiO_2 . Ambos métodos dan constantes elásticas similares, y velocidades de propagación del sonido y temperaturas de Debye. Los enlaces covalentes pueden ser vistos en la figura 3.5, en la cual la forma anisotrópica de los átomos proviene de sus orbitales híbridos sp apuntando hacia los átomos metálicos vecinos. Esta forma en la distribución electrónica podría explicar el alto valor del módulo de corte comparado a los compuestos iónicos puros. En términos de los potenciales interatómicos, esta covalencia incrementa la magnitud de los términos de tres cuerpos, la fragilidad a la flexión y el módulo de corte y como consecuencia, reduce el coeficiente de Poisson. Hay que recalcar que los compuestos iónicos puros, tales como KCl, muestran un muy bajo módulo de corte, y C_{12} casi igual a C_{44} . Satisfaciendo la relación de Cauchy $C_{12}=C_{44}$, la cual está basada en el modelo donde las fuerzas de flexión son despreciadas. Por otro lado, a modo de comparación, se menciona que el Au metálico muestra un alto coeficiente de Poisson (0.42), un hecho que da a este material un comportamiento muy maleable. En contraste, el excelente material covalente, como lo es el diamante muestra un pequeño coeficiente de Poisson de 0.14. Si tomamos los promedios entre esos dos casos extremos, se obtiene un valor de $\eta=0.28$, el cual da una relación $B/G=1.75$, reconociendo este valor como caso límite entre un comportamiento rígido y uno dúctil.

La transferencia de carga entre los átomos de Ti a átomos de O (dados por las poblaciones de Mulliken, $\delta Q_O=-0.63$ y $\delta Q_{Ti}=1.3$ en unidades de $|e|$) es consistente con la electronegatividad del oxígeno. Esta cantidad de carga transferida es similar en todos los materiales estudiados aquí.

Puesto que TiO_2 es el material menos estudiado en el grupo de la fase Pnma, se ha completado la descripción utilizando las aproximaciones GGA-PBE implementadas en el código SIESTA. Las propiedades elásticas del TiO_2 inspeccionadas con este tratamiento para el intercambio y correlación electrónico subestima las constantes elásticas, con la excepción de la C_{66} . Este es el caso también visto en el coeficiente de compresibilidad, el módulo de Young y el módulo de corte, en los cuales los cambios en los valores promediados de B_0 van de 370 GPa (LDA) a 221 GPa (GGA), G_0 es disminuido desde 162 GPa (LDA) a 96 GPa (GGA), y el módulo de Young E decae de 424 GPa (LDA) a 251 GPa (GGA). El módulo de compresibilidad promedio B_0 estimado

con NFP-LMTO es de 362 GPa el cual se encuentra más próximo al valor de 386 GPa encontrado en trabajos previos FP-LMTO [56]. Sin embargo, aún cuando esos valores LDA presentan un error de 20 GPa, todos ellos están por mas de 40 GPa por debajo del valor medido $B_0=431$ GPa (y, debido a este muy alto valor, se afirma que es el óxido más duro conocido) obtenido por [56]. La gran dispersión entre la teoría y el experimento sugiere que nuevas mediciones del coeficiente de compresibilidad de TiO_2 en la fase Pnma.

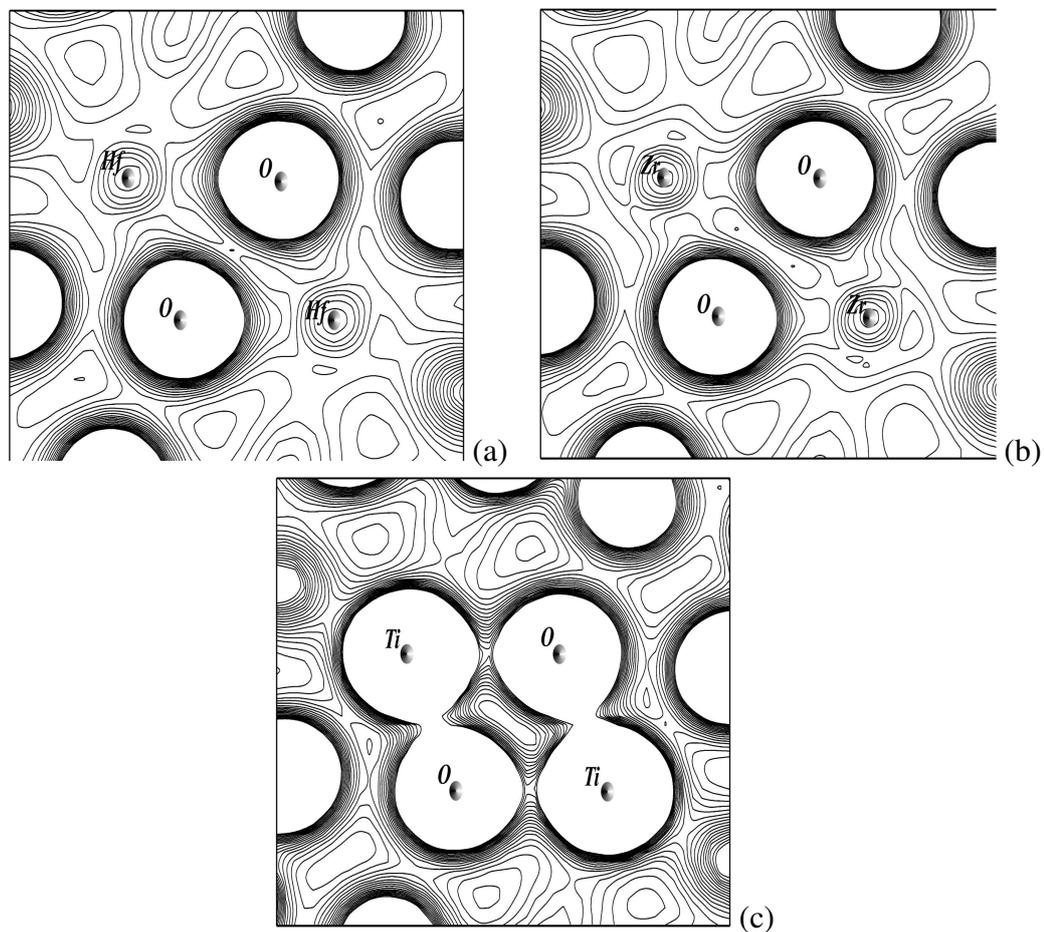


Figura 3.5: Mapa de contorno de densidades de carga de Pseudovalencia de HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 con LDA, las cuales corresponden al plano conteniendo los cuatro átomos A,B, C y D de la figura 3.2. Los pasos en el contorno son de 0.005 \AA^{-3} y las densidades de carga dentro de los átomos de oxígeno y titanio no son mostrados, puesto que ellos tienen un corte de $0.1 \text{ electrones \AA}^{-3}$

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

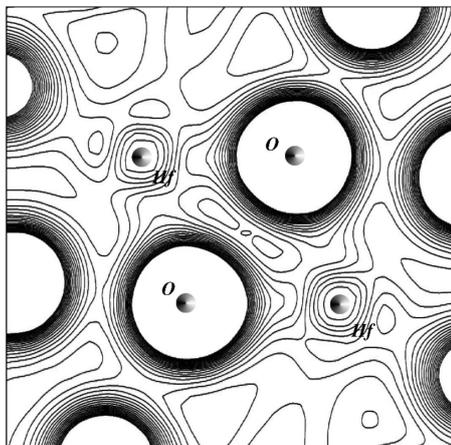


Figura 3.6: Un ejemplo de un mapa de contorno de las densidades de la pseudo carga de valencia de HfO_2 , calculadas con SIESTA-GGA, la cual corresponde al plano conteniendo los cuatro átomos A, B, C y D de la figura 3.2. Los saltos en el contorno son iguales a 0.005 electrones \AA^{-3} y las densidades de carga dentro de los átomos de oxígeno y hafnio no son mostrados, debido a que ellos se encuentran por arriba del corte 0.1 electrones \AA^{-3} .

3.1.3.4 Efectos de la Composición Química en el Carácter del Enlace

Para explorar el efecto de la composición química en las constantes elásticas y anisotropías (ver figuras 3.7, las constantes elásticas de la fase rutilo del TiO_2 y SnO_2 se muestran en la tabla 3.9, y las propiedades derivadas para el policristal se observan en la tabla 3.10. Se encuentra que el efecto de la naturaleza de los átomos metálicos de Sn y Ti en las propiedades elásticas no pueden ser distinguidas entre SnO_2 y TiO_2 , excepto si se aplica una presión externa (SnO_2 : figura 3.8).

Tabla 3.9: Propiedades elásticas de rutilo de las fases normales de TiO_2 y SnO_2 a presión normales. Unidades en GPa.

Rutilo	C_{11}	C_{12}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
TiO_2	340	143	154	470	141	204
SnO_2	245	177	155	465	108	209

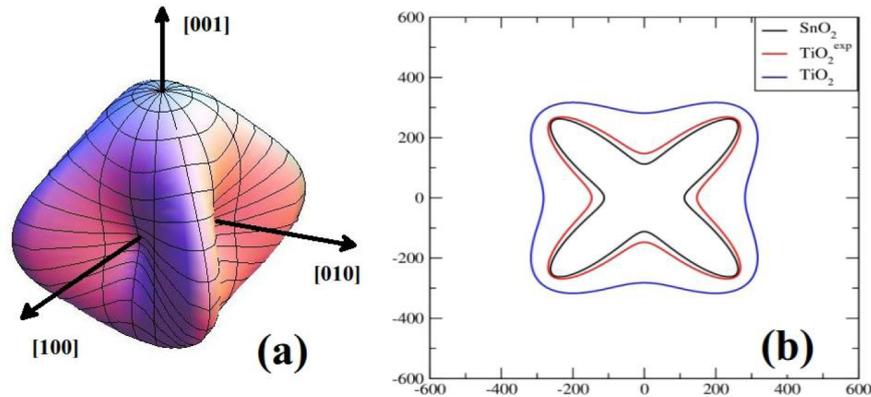


Figura 3.7: (a) Superficie del módulo de Young direccional y (b) proyecciones a lo largo de planos [001] del SnO_2 y TiO_2 a 7GPa en la estructura rutilo comparadas con resultados experimentales [2].

El carácter del enlace: iónico o covalente en las anisotropías en TiO_2 y HfO_2 muestran una valor que disminuye a medida que el enlace es más iónico. (ver figuras:3.9)

3.1.3.5 Efectos de las Tensiones Residuales

Una determinación precisa de las tensiones residuales en la red, utilizando difracción de rayos X, permite el conocimiento de las constantes elásticas deformadas las cuales inducen macro tensiones. Para establecer las relaciones directas entre la deformación y la tensión medida por las constantes elásticas del monocristal, no ser puede implementar debido a las diferencias en el comportamiento elástico del agregado y el monocristal. En el agregado, otros efectos, tales como orientación del vector dispersión, forma y tamaño de los granos cristalinos son necesarios de manera de encontrar las propiedades elásticas a través de medidas de difracción [52]. El efecto de la presión hidrostática en las propiedades mecánicas es analizado en el caso del SnO_2 puesto que se conoce que una transición de fase estructural (de segundo orden) existe entre los 10 y 12 GPa. Las anisotropías elásticas en la estructura de equilibrio en diferentes direcciones cristalográficas se pueden observar en la figura 3.8(a) y (b); este es el resultado de permitir al sistema una completa relajación a la presión de transición. Se puede observar que mientras que el módulo de Young promedio es, generalmente, in-

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

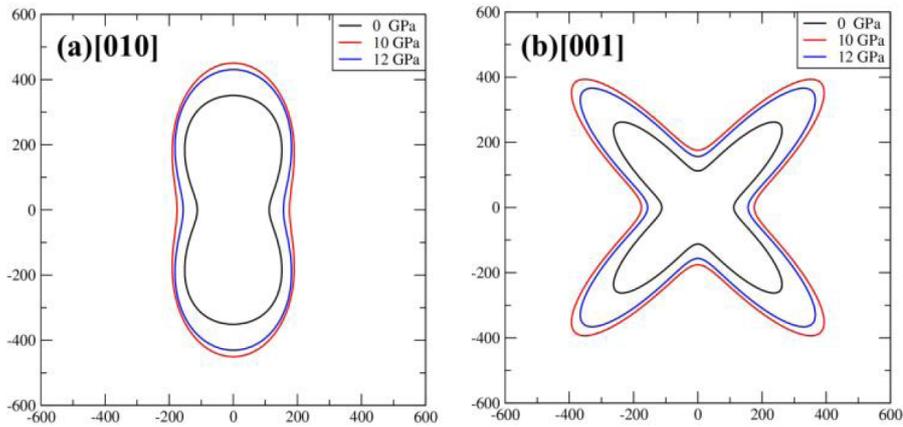


Figura 3.8: (a) Módulo de Young direccional $E(1,1,2,3)$ de SnO_2 en la fase rutilo proyectada en el plano [010] del SnO_2 . (b) Lo mismo pero en el plano [001], todos bajo presión externa de 0, 10 y 12 GPa.

crementado, si anisotropía se mantiene en la dirección [001] y disminuye en un 16 % en la dirección [010]. La fase rutilo del TiO_2 bajo compresión de un 8 % respecto del volumen de equilibrio ($P=7\text{GPa}$) muestra que la anisotropía se reduce en la dirección [001]. Los cambios en la anisotropía bajo presiones en TiO_2 ortorrómbica son también observados en la figura 3.10(a)(b)(c).

Tabla 3.10: Propiedades termoelásticas en la aproximación policristalina. Coeficiente de compresibilidad B_0 , módulo de Young E , módulo de corte G , velocidades de propagación del sonido transversal v_t y longitudinal v_l , coeficiente de Poisson ν y temperatura de Debye θ_D a presión normal.

Rutilo	TiO₂		SnO₂	
	SIESTA	Exp.	SIESTA	Exp.
0 Gpa				
B [GPa]	230	212	207	203
E [GPa]	373	283	283	218
G [GPa]	152	113	112	
v_t [m/s]	5730	5500	3996	3750
v_l [m/s]	9676	10300	7140	6910
ν	0.23	0.28	0.27	
θ_D [K]	890	780	576	

3. PROPIEDADES DE ELÁSTICAS Y TERMOELÁSTICAS

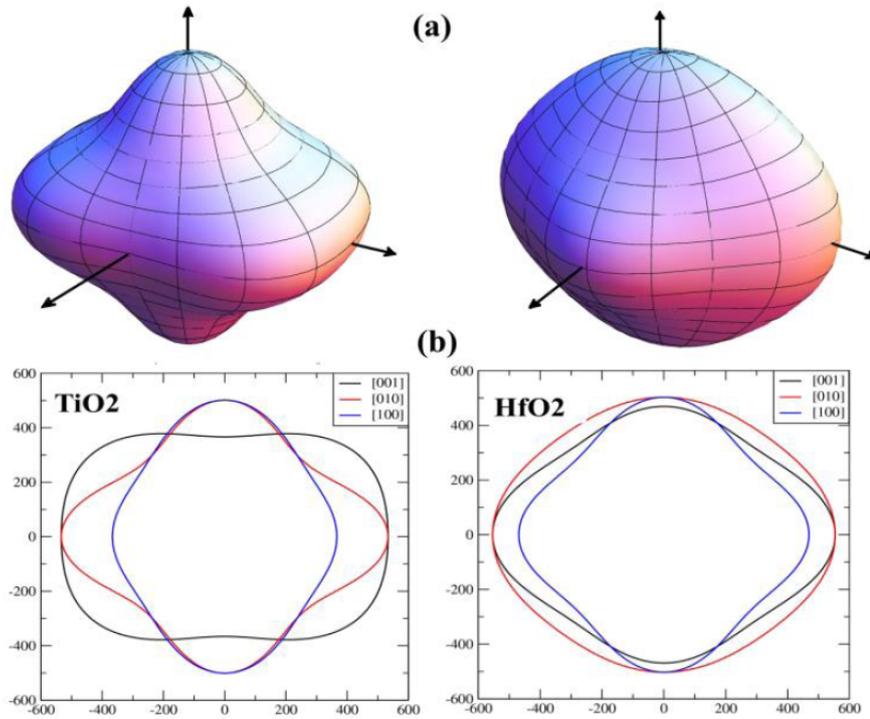


Figura 3.9: (a) Módulo de Young direccional $E(l_1, l_2, l_3)$ para TiO_2 y HfO_2 en la estructura cotunnite; (b) Módulo de Young $E(l_1, l_2, l_3)$ proyectado en los planos perpendiculares a las direcciones cristalográficas $[100]$, $[010]$ y $[001]$.

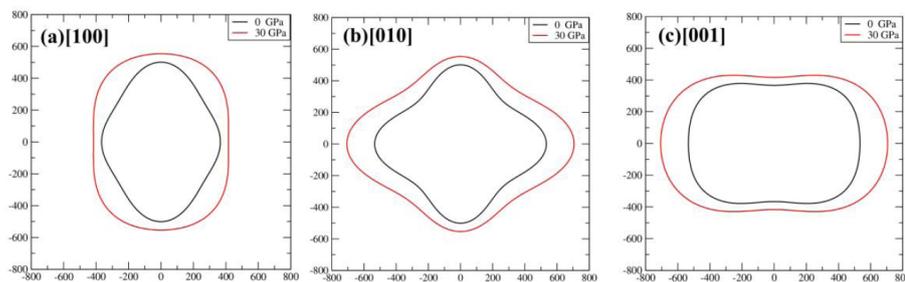


Figura 3.10: (a) Efectos de la presión en el módulo de Young de TiO_2 ortorrómbico, proyectado en planos perpendiculares a las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ de derecha a izquierda, respectivamente.

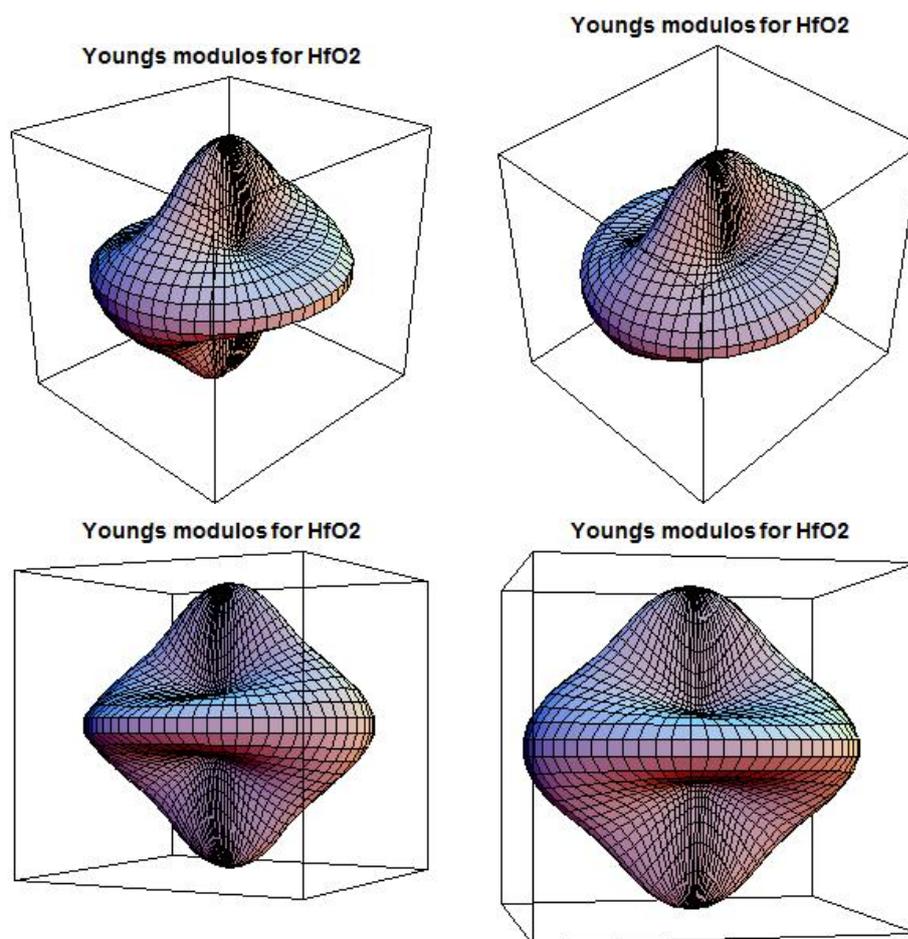


Figura 3.11: Módulo de Young $E(l_1, l_2, l_3)$ direccional para el caso de estudio HfO_2 en la fase ortorrómbica.

*Todos los triunfos nacen cuando
nos atrevemos a comenzar*

Eugene Ware

CAPITULO

4

Nanopartículas de ZrO_2

4.1 Introducción

El puente efectivo entre material del bulk y la estructura molecular son las nanopartículas. El material cristalino debe tener sus propiedades físicas casi constantes, independientemente de su tamaño, pero, en la nanoescala, a menudo no es el caso. Para partículas mayores de un micrómetro el porcentaje de átomos en la superficie es minúsculo en relación con el número total de átomos del material. Pero para cristalitas de tamaño nanométrico, las partículas tienen un área superficial muy alta en relación al volumen. Esto proporciona una tremenda fuerza impulsora para la difusión atómica, especialmente a temperaturas elevadas. Las nuevas pilas de combustible toman ventaja de esta modificación reduciendo la temperatura de trabajo. Otras propiedades de los materiales también cambian a medida que su tamaño se aproxima a la nanoescala y por tanto el porcentaje de átomos en la superficie del material se vuelve significativa. La sinterización, por ejemplo, puede tener lugar a temperaturas más bajas y en escalas de tiempo más cortas que para las partículas grandes.

El ZrO_2 , cuya fase tiene, en condiciones normales (de presión y temperatura) la estructura monoclinica ($P2_1/c$ ó $m\text{-ZrO}_2$), sufre una transformación a la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) cuando el tamaño del nanopolvo se reduce al rango de 2 a 60 nm [84, 85].

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Esto permite la estabilización de la fase tetragonal (que a presión normal, es sólo estable a temperaturas entre 1200 y 2400 °C), con propiedades mecánicas mejoradas, sin la necesidad de dopar con agentes estabilizantes como Y₂O₃, por ejemplo [84]. Es sabido que el agregado de x % de itria permite la estabilización de la fase tetragonal del ZrO₂ (TZP) (2 % <x> 9 %) y cúbica (12 % <x>20 %), lo cual mejora apreciablemente las propiedades mecánicas de la cerámica, y asimismo agrega un porcentaje similar de vacancias de oxígeno. Estas vacancias de O son usadas en los mecanismos de transporte iónico de O⁻ propiedad fundamental para cuando la TZP es usada como electrolito de transporte iónico en pilas de combustible. Estas pilas tienen un gran futuro para la conversión directa de electricidad, a partir de la combustión en aire de un hidrocarburo. Para facilitar el transporte iónico, la pila funciona a temperaturas del orden de 600 °C, temperatura que depende del porcentaje de Y₂O₃ (o de vacancias) y del tamaño de grano y su estabilidad. El uso de nanopolvos facilita mucho el transporte, dado que el movimiento del O⁻ es realizado también en la frontera de grano, y éste mecanismo comienza a ser competitivo frente a los mecanismos de transportes asistidos por vacancias en el bulto cuando se incrementa la relación superficie/volumen del grano.

Se sabe que la fase tetragonal metaestable, preparado a temperaturas inferiores a 1000 °C [85], no muestra la densidad de vacancias observada habitualmente en la fase sintetizada t-ZrO₂. Debido a esto, las propiedades estructurales, estáticas y dinámicas, la estabilidad relativa y la influencia de los defectos (en particular, las vacancias de oxígeno) han sido ampliamente investigadas en las últimas décadas [86, 87, 88]. Varias teorías, incluyendo la presión interna conocida debido a la morfología de los granos, las diferencias en energía superficial o defectos intrínsecos (como vacantes de oxígeno), junto con los parámetros de orden, se aplicaron para explicar la retención de las fases de alta temperatura tetragonal a temperatura ambiente.

La estructura tetragonal del ZrO₂ (con grupo de simetría Pnmc) pueden ser derivada de la fluorita cúbica (Fm $\bar{3}$ m) por alargamiento de uno de sus ejes, supongamos el eje *c*, y adicionalmente por el desplazamiento de los aniones de oxígeno a partir de sus posiciones ideales en la fase cúbica a lo largo de la dirección del eje alargado *c*. La relación axial, *c/a*, de la fase tetragonal se encuentra típicamente entre 1.01 y 1.02. Dado que *c/a* es una relación que se encuentra muy próxima a 1, los patrones de difracción de rayos X (XRD) asociados a las fases cúbicas y tetragonales no se pueden

distinguir fácilmente. En el caso de nanopulvos es aún más difícil distinguir entre ambos espectros debido al inherente efecto de ensanchamiento de los picos de Bragg. En esos casos, la radiación sincrotrón y herramientas complementarias como la técnica EXAFS es usualmente utilizada [89].

La fase cúbica puede ser totalmente estabilizada a temperatura ambiente por dopaje con otros óxidos: CeO_2 , CaO , etc [90, 91]. De otra manera, en todos los sistemas conocidos a base de óxido de circonio, la fase tetragonal sólo es estable a altas temperaturas, a pesar de que el límite de baja temperatura de la fase tetragonal disminuye con la adición de un óxido de dopaje. Sin embargo, en nanopulvos de ZrO_2 puros y dopados, la fase tetragonal eventualmente puede ser retenido en una condición metaestable [92]. Este hecho muestra que cuando se trata de determinar la estructura atómica, el problema inherente a los sistemas de nanoescala se mantiene. El efecto de la nanomorfología del cristalito en la zirconia tetragonal metaestable es importante, como se muestra por Shukla et al. [93].

Así, en el presente trabajo se extienden los cálculos pioneros de Tsunekawa et al [94] en nanopartículas de circonia. En ese trabajo [94], se estudió la estabilidad de las agrupaciones en las fases tetragonal y cúbico, donde los parámetros de red se congelaron a los valores del cristal: $a = 0.3610$ nm y $c = 0.5198$ nm para la fase tetragonal y $a = 0.5099$ nm para la cúbica y donde los átomos de oxígeno en las superficies más exteriores fueron eliminados. En el presente trabajo, los cálculos se realizan en partículas con diferentes formas y tamaños, manteniendo la misma estequiometría en la mayoría de los casos y variando en algunos otros. Este cambio estequiométrico simularía el proceso, a altas temperaturas, de pérdida o ganancia de oxígeno en la superficie del grano.

En nuestro caso, a través del proceso de cálculo auto-consistente, todas las posiciones atómicas de los átomos constituyente de las nanopartículas (NP) son permitidos relajar. Dado que la energía electrónica es accesible a través dentro de la Teoría del Funcional Densidad, se determina la energía de formación de partículas de superficie en función de su tamaño y forma. Además se analiza la influencia cambios respecto a la estequiometría ideal $[\text{O}]/[\text{Zr}] = 2$.

Este procedimiento conduce a un estudio sistemático de la estructura electrónica, energías electrónicas totales y las propiedades estructurales llevados a cabo para nanopartículas (clusters) con tamaños de hasta 2.4 nm o aproximadamente 600 átomos.

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Este trabajo se centra en el estudio del comportamiento de los estados electrónicos, mediante el examen de la densidad electrónica total de estados (DOS) para la partícula y el examen de las densidades de estados electrónicos proyectados (PDOS) para el core de la mismas. El efecto de desorden atómico interno de la nano-estructuras en su estructura electrónica es estudiada mediante la inspección de la DOS. Se propone un nuevo procedimiento para determinar el tamaño de núcleos cristalinos, mediante el análisis de las DOS y respecto del estudio de los desplazamientos atómicos en la nanopartícula comparados con las posiciones ideales en el cristal. La relajación atómica de átomos interiores, lejos de la superficie de la partícula, es una consecuencia de la propagación elástica en capas atómicas amorfizadas cerca de la superficie. Para las partículas pequeñas, cuasi-esféricas, este efecto es notable. Sin embargo, si la partícula es facetada, o sea termina en un conjunto de planos simples separados por bordes, [95] la amorfización se reduce.

4.2 Metodología Teórica

El problema electrónico de muchos cuerpos de la mecánica cuántica se aborda aquí con la teoría del funcional de la densidad (DFT) en sus aproximaciones de densidad local (LDA) y gradientes generalizados (GGA), metodología de primeros principios que, utilizando pseudopotenciales para la interacción electrón-ion y pseudo-funciones de onda atómicas (PAO) es implementada en el código SIESTA [64, 96]. Este código permite abordar, con distintos niveles de precisión, sistemas de un gran número de átomos. Además, se ha elegido este método para estudiar el circonio, ya que ha demostrado ser muy exitoso en la predicción de propiedades del cristal en estado fundamental y propiedades elásticas para los óxidos de la tabla del grupo del mismo periódico: ZrO₂, TiO₂ y HfO₂ [61, 97]. Además, ZrO₂ no pertenece a la clase de los óxidos metálicos fuertemente correlacionados como NiO, donde la aproximación LDA se sabe falla. Además se han desarrollado pruebas con el código SIESTA para el grupo de óxidos IV mencionados, y el enfoque GGA y mostraron que la mayor que parámetros de red y propiedades elásticas no mejoran los calculados realizados con la aproximación LDA [97].

Los pseudopotenciales usados son conservadores de la norma, generados con el método de Troullier-Martins y el potencial de intercambio-correlación proviene de

fórmulas de ajuste a los resultados de Ceperley-Alder, respectivamente. Estos pseudopotenciales están expresados en la forma separable de Kleinman y Bylander [98]. Las configuraciones atómicas utilizadas en este trabajo son: para Zr ($Z = 40$) $5s^25p^04d^2$ y para O ($Z = 8$) $2s^22p^43d^04f^0$. A continuación, las correcciones relativistas al átomo de Zr fueron incluidos. Vale la pena señalar que cálculos con pseudopotenciales de Zr obtenidos con una configuración de electrones de valencia $5s^24p^64d^2$ (base *spd*) que incluye el orbital $4p^6$, se realizaron también para probar la capacidad de transferencia de la configuración final. Las propiedades estructurales y coeficiente de compresibilidad de la zirconia tetragonal se estudiaron con ambos pseudopotenciales y los resultados están en buen acuerdo, por lo que se utilizó la configuración $5s^25p^04d^2$ (base *sd*), que requiere menor esfuerzo computacional. Los parámetros estructurales calculados considerando los electrones $4p^6$ en la valencia, sólo difieren respecto a los presentes resultados por una disminución muy pequeña (0.6 %) del desplazamiento del oxígeno (d_z) y por 1.8 % en la relación c/a y el volumen de equilibrio. Los datos son consistentes con el uso de un conjunto de bases *spd*, en el que la inclusión de los electrones $4p^6$ en la valencia da un ion un poco menos rígido capaz de producir una ligera contracción de volumen.

La estructura electrónica, se calculó en una grilla espacial que incluye términos de energía cinética de 120 Ryd (1500 eV), lo cual conduce a una convergencia de la energía total en 0.050 eV / átomo. Este nivel de convergencia es suficiente, ya que sólo se consideraran las diferencias de energía, lo cual converge más rápidamente que las energías totales absolutas.

Si bien el polvo de ZrO_2 es por lo general estable en la simetría monoclinica $P2_1/c$, para el grano de tamaño menor que 60 nm, una transformación a la fase tetragonal inducida por tamaño es observada [99, 100]. En polvos con una granulometría de unos pocos nm, la transformación a la tetragonal es casi completa. Por lo tanto, todas las partículas estudiadas en el presente trabajo tienen la simetría tetragonal $P4_2nmc$. En ésta fase, la celda primitiva contiene 6 átomos y se caracteriza por su longitud de un eje c , y una sub-red de oxígenos caracterizada por coordenada fraccional $z(O)$. Parámetros estructurales experimentales medidos en el Laboratorio de Radiación de Sincrotrón LNLS de Campinas, Brasil, para un diámetro de cristalitas de 5.6 nm, son: $a = 0.3602$ nm, $c = 0.5174$ nm y $d_z(O) = 0.023a_c$ [100] en la que $a_c = a * \sqrt{2}$ es la constante de red de la celda cúbica, el cual contiene cuatro unidades de fórmula o 12 átomos.

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Otras constantes útiles para esta red es la relación c/a , valor ligeramente superior a 1. El desplazamiento $d_z = z_c(O) - z_t(O)$ mide el desplazamiento de la subred de O con respecto a la *red cúbica estructura fluorita*, caracterizada por una posición $z(O) = 0.25a_c$. Mientras que los valores experimentales a , c no son muy dependientes del tamaño de la partícula, las mediciones de d_z se encuentran entre $0.023c$ (en la NP de 5.6nm) y $0.032c$ (NP de 10.4 nm) [100]. Nuestros cálculos autoconsistentes para el cristal de 6 átomos dan $a = 0.351$ nm, $c = 0.5092$ nm y $d_z = 0.021a_c$.

4.2.1 Test del Pseudopotencial en el Cristal Tetragonal (ZrO₂)

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del estudio de las propiedades elásticas de la fase tetragonal del ZrO₂. Dichos cálculos se realizaron a manera de revisión del funcionamiento del pseudopotencial utilizado luego en el cálculo de energías en nanopartículas, se obtuvieron entonces las constantes elásticas en el cristal de ZrO₂ y el coeficiente de compresibilidad del mismo.

Los resultados se obtuvieron realizando un procedimiento similar al explicado en la sección 3.1.3. La fase tetragonal posee seis constantes elásticas independientes, (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} y C_{66}).

Los valores reportados con la literatura, de las constantes elásticas C_{ij} , se encuentra una gran dispersión en esta fase. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo para el coeficiente de compresibilidad (B), cuyos valores recientemente reportados [101] para B, G, E y ν , se encuentran en los rangos 197–226 GPa, 99–103 GPa, 248–320 GPa y 0.15–0.59 respectivamente. Nuestro valor para el coeficiente de Poisson se encuentra en un gran acuerdo con el valor experimental reportado 0.316 [101].

4.2.2 Modelado de la Nanopartícula

Para generar la nanopartícula, seleccionamos todos los átomos incluidos en una gran supercelda tetragonal. Los parámetros de red y la relación c/a de dicha super-celda se corresponde con los parámetros estructurales obtenidos teóricamente en cálculos realizados en el cristal, en la que se permitía relajar todas las coordenadas atómicas y parámetros de red con un método de gradiente conjugado.

Dado la constitución granular de la materia, no es posible generar partículas donde los átomos de la superficie se encuentran en el límite de una esfera perfecta. Por lo

Tabla 4.1: Constantes elásticas de la fase tetragonal del ZrO_2 . (Todos en GPa excepto ν).

	LDA		GGA	
	SZ	DZ	SZ	DZ
C_{11}	453	509.894	642.452	567.689
C_{12}	182.132	143.534	238.638	168.575
C_{13}	158.382	109.39	183.255	189.029
C_{33}	412.1	349.177	320.072	350
C_{44}	72.255	71.7624	68.2989	69.3581
C_{66}	120.808	109.762	129.166	106.854
B_0	256.7	228.007	353.814	332.861
G	103.2	109.621	126.663	124.314
ν	0.322	0.2928	0.34	0.334
E	273.04	293.489	339.479	331.653

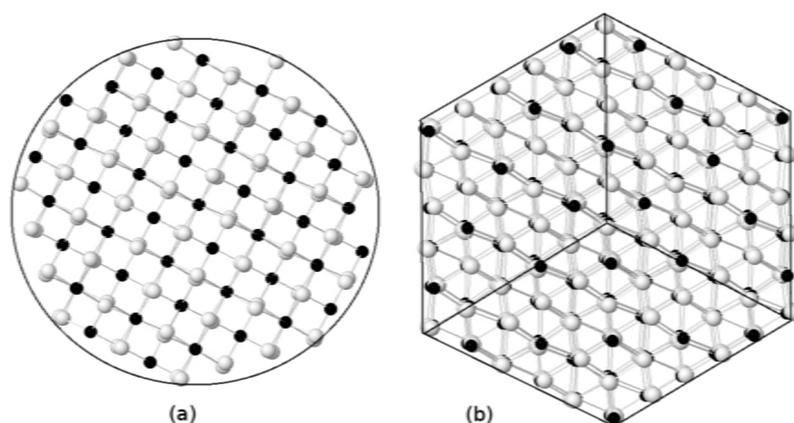
tanto, las nanopartículas mencionadas como “esféricas”, son en realidad modelos de naturaleza cuasi-esférica.

Se tuvo especial cuidado para mantener la estequiometría ideal. Este enfoque se hace mediante la adición o extracción de átomos dentro de una capa delgada que pertenece a la esfera límite, con el fin de mantener el cociente entre el número de átomos de oxígeno y de zirconio ($[O]/[Zr]$) igual a 2 (ver figura 4.1). En el caso de partículas facetadas, se genera de nuevo a partir de la gran supercelda, pero con las superficies límite que pertenecen a un conjunto de planos equivalentes a las orientaciones de la (110) y (101). En este caso, la estequiometría en la mayoría de los casos era muy cerca de 2. El efecto del desequilibrio en estequiometría será analizada más adelante.

En las simulaciones de primeros principios, una nanopartícula está aislado de las otras, a través de la generación de una supercelda cúbica con tamaños de vectores de red definidos para evitar la superposición interacción entre ellos. En las simulaciones presentes, dada la localización de los orbitales PAO (caracterizados por un corrimiento en su energía de 80 meV, producto de su confinamiento), se logra manteniendo una separación de partículas más cercanas mínimas de 8 Å (ver figura 4.2). Esta separa-

4. NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2

Figura 4.1: Ejemplos de partículas de forma cuasi-esférica (a), mostrando su esfera de contorno y facetada, con superficies que pertenecen a la familia de planos con orientaciones (110) y (101) (b). Ambas partículas se muestran sin las relajaciones atómicas.



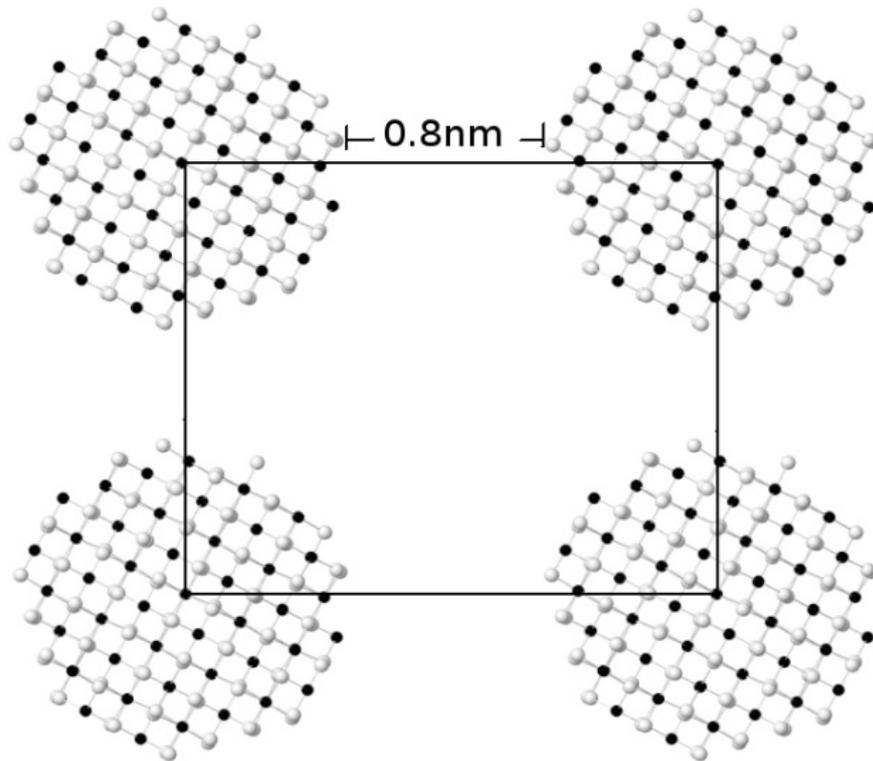
ción es suficiente para asegurar el abandono de la interacción entre los orbitales más elongados de los átomos de la superficie. Esto se constató siguiendo las energías totales y los valores propios en el centro de la zona de Brillouin, como una función de la distancia de la interpartícula.

4.3 Resultados y Discusión

Las nanopartículas estudiadas en el presente trabajo tienen, en la forma esférica, diámetros en el intervalo entre 0.6 y 2.2 nm, mientras que las facetadas están entre 1.5 y 2.4 nm. La figura 4.1(a) ejemplifica las nanopartículas de forma esférica con un diámetro de 1.9 nm que contiene 336 átomos y (b) una facetada de 503 átomos y 2.4 nm de diámetro. En cada supercelda las coordenadas atómicas relajadas obtenidas con diferentes terminaciones se utilizaron para revelar un núcleo tetragonal, su tamaño y el tamaño de la capa amorfa. Para probar los modelos anteriores, estamos interesados también en el reconocimiento de si las relajaciones atómicas son compatibles con la simetría tetragonal o cúbica, cuando los tamaños de nanoesferas están disminuidos.

Finalmente las ganancias de energía en la relajación son evaluadas y comparados de acuerdo al tamaño nano-partículas y la terminación superficial.

Figura 4.2: Imágen 3D de la nanopartícula facetada que incluye 485 átomos. En ella se observa la distancia mínima de separación entre partículas.



4.3.1 Propiedades Electrónicas

El efecto de la terminación atómica y la estequiometría de la partícula es notable en la densidad de estados, ya que pueden activar o pasivar los estados correspondientes a los enlaces no saturados. En el caso de nanopartículas se ha demostrado [102], la utilidad del análisis de las densidades de estado DOS como un método para determinar desorden atómico. Investigaciones anteriores han demostrado también que las distorsiones en la longitud de enlace pueden afectar la DOS en la parte inferior de la banda de valencia [103] y el ensanchamiento de la distribución de los ángulos de enlace desplaza la banda p hacia menores energías de enlace [3, 104].

En este trabajo se estudian los efectos sobre el DOS del tamaño, la terminación superficial y estequiometría de las nanopartículas de óxido de circonio. Estos resultados

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

se comparan con la DOS del cristal, para proporcionar un diseño teórico complementario para determinar cómo estos parámetros permiten definir si el núcleo de la partícula ha de estabilizarse o no en una dada estructura cristalina.

4.3.2 Partículas Facetadas

Partículas facetadas se forman con los planos superficiales mediante un "truncamiento" de vectores en las direcciones $\pm\langle 110 \rangle$, $\pm\langle 011 \rangle$, $\pm\langle 101 \rangle$ y $\pm\langle -101 \rangle$. La figura de la partícula resultante es un dodecaedro rómbico. Nosotros preferimos utilizar este conjunto de superficies debido a que en el caso de ZrO₂ tetragonal, átomos en los planos con índices de Miller (110) (101) sólo forman multipolos de orden superior, por lo tanto, los campos eléctricos de superficie tienen mucho más rápido decaimiento espacial, disminuyendo la interacción entre celdas contiguas. Este es un principio básico usado en cálculos con películas delgadas. Por consiguiente, esta selección permite disminuir la interacción espuria entre las partículas en la disposición de supercelda [3] y mejora la precisión del cálculo de las energías de formación superficial. En el presente trabajo, las partículas facetadas estudiadas con átomos de 131, 277 y 503 son casi estequiométricas, ($1.98\langle [O]/[Zr] \rangle 2.01$), mientras que las de 506 y 509 átomos tienen una relación $[O]/[Zr] = 2.04$ y 2.08 (2 y 4 % en exceso de O) respectivamente. En los casos de 190 y 485 átomos la estequiometría baja a 1.84 y 1.94, respectivamente, debido a un exceso de aproximadamente cinco átomos de Zr en la superficie. Veremos en la sección más adelante que este desequilibrio tiene una influencia importante en la energía superficial.

En la figura 4.3 se muestran las DOS totales de partículas facetadas con 131, 190, 277, 301, 485, 503 y 509 átomos, que corresponden a partículas con tamaños (según las diagonales principales) de entre 1.44 y 2.43 nm. El pico ancho situado a unos -17 eV (utilizando una referencia común de la energía) en su mayoría corresponde a estados electrónicos 2s del oxígeno. Este pico es estrecho (con ancho de 2 eV) en el caso de la densidad de estados del cristal (DOS superior de la figura 4.3) pero se ensancha cuando el tamaño de la partícula se reduce o la estequiometría se aparte de su valor ideal. Para las partículas que contienen 503 átomos, su ancho se incrementa a 4 eV, mientras que en las partículas de 277 átomos el incremento es de unos 5 eV. La banda superior O2p-Zr5s tiene un ancho de 6.6 eV en el cristal, y aumenta a aproximadamente a 7.5

eV para las partículas con 131, 503, 509 átomos. En el caso de 190 átomos, esta banda es indefinida y el comportamiento es parecido al caso metálico, sin ceros en las DOS. Algo similar pasaría con la partícula de 485 átomos.

La banda prohibida calculada, distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción en el cristal es de 3.5 eV. Esta diferencia se ve reducida a aproximadamente 2.2 eV en la partícula con 503 átomos, 1.7 eV para la de 277 átomos y 2.55 eV en el caso de la partícula de 131 átomos. Sin embargo, las partículas con 190 y 485 átomos no muestran ninguna banda prohibida. Esto se debe a los estados electrónicos procedentes de átomos desordenados en la superficie y el exceso de Zr en él. Los enlaces del Zr-5*d* cambian sus energías hacia el centro de la banda prohibida. Un estudio detallado de los estados superficies de átomos metálicos va más allá del presente trabajo y se lo tratará en futuros trabajos.

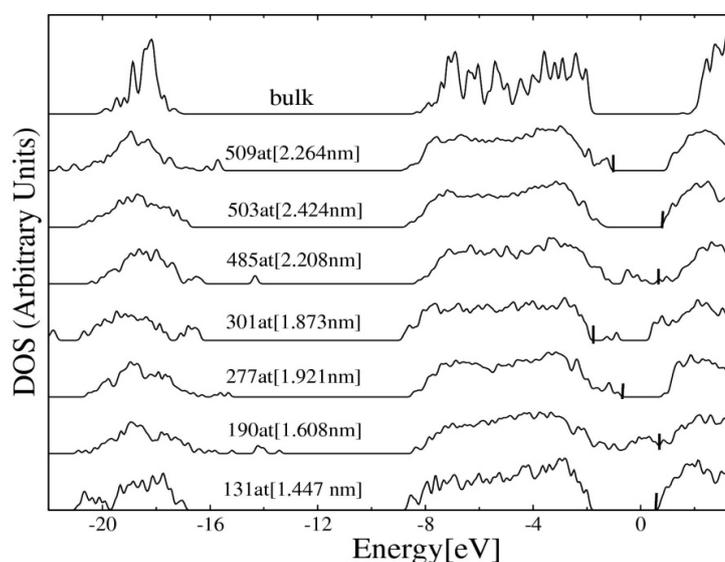
Finalmente, cabe mencionar que en nanopartículas de 277 y 509 de átomos, hay un exceso de uno a siete átomos de O respectivamente que, dado que su enlace es diferente a los átomos de O en el interior, introducen picos visibles correspondientes a niveles O(p), ubicados en las cercanías de la banda de valencia. Estos picos son también visibles, aunque de menor magnitud en el resto de las nanopartículas.

4.3.3 Propiedades Electrónicas de Partículas Cuasi-Esféricas

La densidad de estados total de nanopartículas con forma esférica, con una cantidad de átomos que varía entre los 129 y 405, correspondiente a diámetros entre 1.33 y 1.93 nm se observan en la figura 4.4. Esas DOS difieren de las DOS de las partículas facetadas. Ellas muestran un mayor ensanchamiento en los picos de las DOS ubicados entre -14 y -20 eV así como también una desaparición de la banda prohibida, previamente encontrada en las nanopartículas facetadas. Este último hecho es una consecuencia del desorden atómico y condiciones completamente diferentes de conectividad y enlaces de los átomos en la superficie. Puesto que todas las partículas tienen la estequiometría ideal, las diferencias en las DOS dependen principalmente de como fueron generadas las nanopartículas. Teniendo mente que cada partícula está lo más próximo posible a la forma esférica, este hecho geométrico previene la formación de planos de átomos. La superficie es morfológicamente escalonada, incluyendo muchos vordes y vértices. La

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Figura 4.3: Densidad total de Estados de las nanopartículas facetadas con 131, 190, 277, 301, 485, 503 y 509 átomos. Entre paréntesis se indican los tamaños de las mismas. Las energías de Fermi E_f están marcadas para su comparación. Las unidades de la DOS se normalizan para el número de átomos. En la parte superior del gráfico se muestra como comparación las DOS del cristal, hecho con una supercelda que incluye una base de 96 átomos, con posiciones atómicas en posiciones tetragonales ideales.



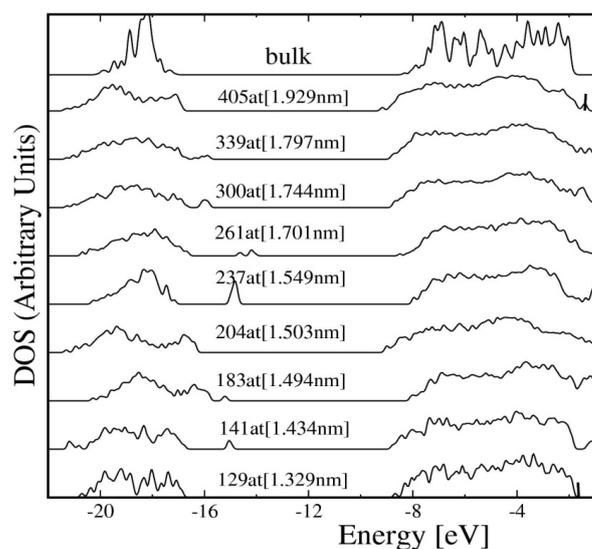
presencia de esos bordes y vértices incrementa la energía de formación de la partícula con respecto a las partículas facetadas.

Los estados electrónicos por debajo del nivel de Fermi (ver figura 4.4, forman una banda con ancho en el rango de 7–8 eV, los cuales resultan ensanchados con respecto al ancho en el cristal (6eV) y las bandas de las partículas facetadas estequiométricas mostradas en la figura 4.3.

4.3.4 Análisis de las DOS de Capas Interiores de Partícula Facetada no Estequiométrica de 190 Átomos.

Esta sección se refiere en particular al análisis del caso especial de una nanopartícula con una composición no estequiométrica (también llamada *reducida* en términos del contenido de Oxígenos). En la figura 4.5 se muestra la influencia del exceso de Zr en

Figura 4.4: Densidad total de Estados de las nanopartículas cuasi esféricas con 129, 141, 183, 204, 237, 261, 300, 339 y 405 átomos. Entre paréntesis se indican los tamaños de las mismas. Las energías de Fermi E_f están marcadas para su comparación. Las unidades de la DOS se normalizan para el número de átomos. En la parte superior del gráfico se muestra como comparación las DOS del cristal, hecho con una supercelda que incluye una base de 96 átomos, con posiciones atómicas en posiciones tetragonales ideales.



la superficie, en las DOS, correspondiente a la partícula facetada previamente mencionada con 190 átomos. Con el fin de estudiar la influencia del desorden y el exceso de átomos de Zr ubicados en las superficies, se estudió la contribución a la DOS procedentes de átomos encerrados en esferas concéntricas de diámetros diferentes. Comenzando por el centro de la partícula, que se fija en un átomo de Zr, se ha calculado la DOS total mediante la suma de las contribuciones de las DOS proyectada (PDOS) de átomos incluidos en los siguientes radios de núcleo: 0.3, 0.4, 0.6, 0.65 y 0.805 nm. Estos radios encierran 12, 24, 83, 111 y 190 átomos respectivamente. Las dos primeras regiones, con 12 y 24 átomos muestran una DOS que se asemejan a la DOS del cristal: a energías más bajas, distinguimos un pico estrecho entre -25 y -22 eV con aproximadamente 3 eV ancho a la altura mitad. Un análisis de PDOS de átomos individuales muestra que este pico se compone principalmente de contribuciones O(2s). La banda ancha de la DOS situada entre -5 y -12 eV (ver figura 4.5) corresponde a una

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

hibridación entre electrones de O(2*p*) y electrones Zr (5*s*, 4*d*). La segunda curva de DOS, correspondiente al núcleo de 24 átomos, es casi la misma a la del núcleo con 12 átomos. La siguiente DOS, que incluye 83 átomos (0.6 nm) del núcleo, comenzaría a mostrar cierto desorden en su estructura. El pico O(2*s*) (ver tercera curva en la figura 4.5) se ensancha, debido a la aparición de varios picos pequeños laterales, que también provienen de las orbitales (2*s*). La posición de la energía y dispersión de un dado orbital O(2*s*) depende de la simetría local, número de vecinos de Zr y distancia a su vecino más cercano (NN). Del análisis de las PDOS de átomos de oxígeno individuales con diferentes conectividades, se ha encontrado que la posición de la energía del orbital O(2*s*) es muy sensible al entorno local: no sólo depende del tipo de átomo vecino más próximo (NN), sino también de la simetría local. Cuanto menor es la conectividad de oxígeno, mayor es la separación de los picos de la banda de orbitales O(2*s*). Entonces nuestra DOS muestra evidencia de átomos de oxígeno incluidos en el conjunto, con una coordinación y simetría diferentes, con lo cual habría evidencia de amorfización.

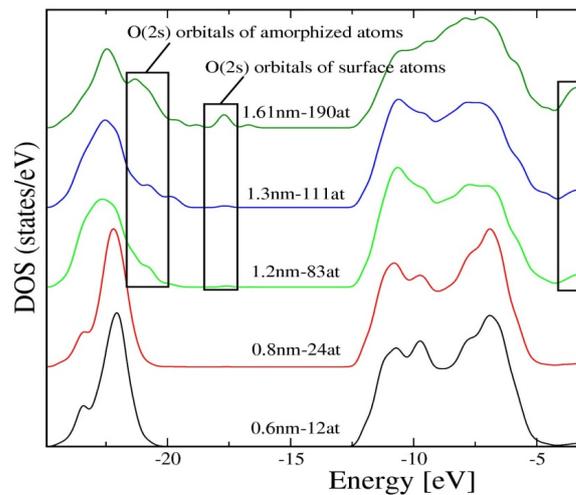
Por lo tanto, la marca de menor energía en la figura 4.5 debería corresponder a amorfización, mientras que los picos aislados a la ruptura de los enlaces oxígenos en la superficie de la partícula.

El análisis de la región de energías prohibidas revelan también nuevas contribuciones, a -3 eV (figura 4.5). Hemos examinado este pico y pareciera provenir principalmente de electrones de Zr-5*d*. Su presencia es muy visible en las DOS de la partícula de 190 átomos, pero en el núcleo compuesto por 83 átomos, se trata de las colas de los mencionados orbitales 5*d* de átomos de Zr, situados en la superficie.

4.3.5 Análisis de las DOS del Núcleo de la Nanopartícula Cuasi-Esférica de 405 Átomos.

En un estudio similar a la sección previa, la densidad total de estados correspondientes a diferentes tamaños de núcleo de una partícula esférica de 2 nm (405 átomos) se muestra en la figura 4.6. Estos corresponden a las DOS de núcleos con diámetros de 0.6, 1.0, 1.4, 1.6, 1.8 y 2 nm. De la comparación entre estas densidades de estados refinados y las DOS del cristal, encontramos un buen acuerdo cuando los tamaños son 0.6 nm (12 átomos) y 1.0 nm (90 átomos). Si se aumenta el tamaño del núcleo, los

Figura 4.5: Densidad total de Estados para varios tamaños del núcleo de una partícula esférica de 190 átomos. Las DOS para una dada región del núcleo se obtiene sumando las densidades de estado proyectadas en los átomos dentro de un dado radio. Aquí, se presentan las determinaciones para los radios 0.3, 0.4, 0.6, 0.65 y 0.75 nm, los cuales corresponden a 12, 24, 83, 111 y 190 átomos respectivamente.



efectos de la contribución de los átomos de la superficie sobre la DOS se hace evidente: a 1.4 nm, muestran nuevos estados (colas de orbitales O-2*p* y Zr-5*d* de los átomos de la superficie), mientras que la banda O-2*s* se ensancha (aumento del ancho de 2 eV a 4 eV). Si despreciamos la influencia de los orbitales de los átomos de la superficie en los átomos del interior, se puede definir con mayor precisión un tamaño de núcleo cristalino en el orden de 1 nm, y una capa de transición (capa desordenada) de 1 nm de espesor. Esta capa de transición y la propia superficie están muy desordenadas, y su asociación con la estructura tetragonal es completamente irrealizable.

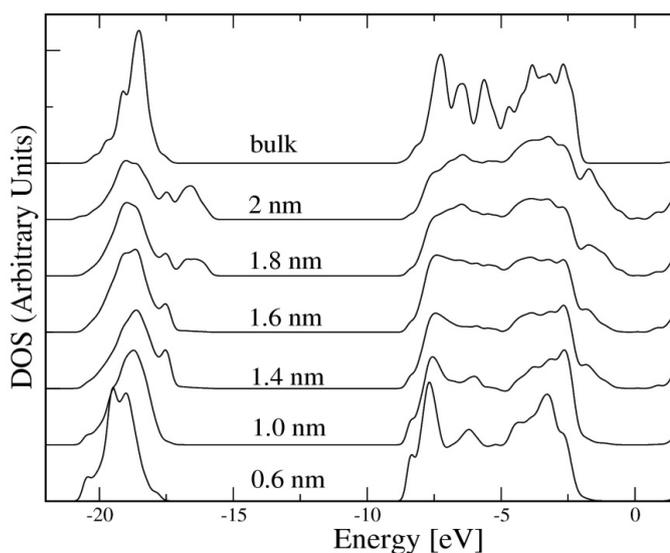
4.4 Análisis Estructural

4.4.1 Partículas Facetadas

Para el estudio de las propiedades estructurales de las nanopartículas, se realizaron determinaciones de los desplazamientos atómicos debido a las relajaciones, en fun-

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Figura 4.6: La densidad total de estados de varios tamaños de núcleo de una nanopartícula esférica de 405 átomos. La DOS para una región del núcleo dada, se obtiene sumando la densidad de estados proyectada de todos los átomos dentro de un radio dado. Aquí se indican los diferentes diámetros estudiados.

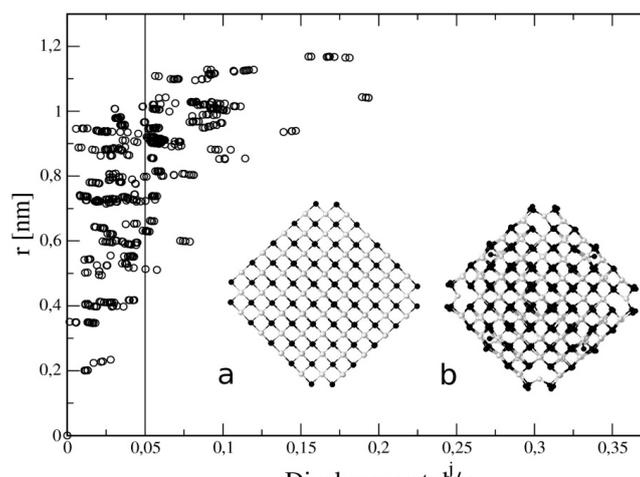


ción de la distancia cada átomo al centro de la nanopartícula. El desplazamiento se obtiene como una diferencia entre las posiciones atómicas de la nanopartícula antes y después de la relajación. De esta manera se puede estimar el tamaño aproximado de la región del núcleo (cristalino) y la región cercana a la superficie denominada *capa desordenada*.

Para investigar el tamaño del núcleo y la capa desordenada, se analizan las relajaciones atómicas respecto de la estructura tetragonal, en función de la distancia al átomo del centro de la nanopartícula. En la figura 4.7 se muestra el caso de la nanopartícula facetada de 509 átomos. En ella se muestran los desplazamientos, la estructura no relajada (figura 4.7(a)) y la estructura sin relajar (figura 4.7(b)). El valor máximo del desplazamiento atómico $(d^j/a)_{\text{máx}}$, para un radio determinado, aumenta a medida que nos alejamos del centro de la partícula. Para radios inferiores a 0.75 nm (1.5 nm de diámetro) la mayoría de las relajaciones se encuentran en una región $0 < d^j < 0.05a^c$ ($a^c = 5 \text{ \AA}$) o $(d^j/a)\sqrt{\text{máx}} = 0.25 \text{ \AA}$. Utilizamos este valor para definir el tamaño del núcleo:

se supone que si la mayoría de los desplazamientos después de la relajación no superan el mencionado valor $0.05 a_c$, este conjunto de átomos pertenecen al núcleo de la partícula. En la misma figura 4.7 también encontramos que, para radios superiores a 0.75 \AA , la dependencia de las distorsiones con r aumenta notablemente. Vemos que para $r > 1 \text{ nm}$, la mayor parte de la partícula tiene relajaciones superiores a 0.05 \AA , y encontramos valores tan grandes como $0.2a$ (alrededor de 1 nm). Por lo tanto, la región donde $0.75 \text{ nm} < r < 1.2 \text{ nm}$, la partícula está muy distorsionada y permite definir la capa desordenada. De acuerdo con nuestra definición, el núcleo tiene $r_c = 0.75 \text{ nm}$ mientras que la capa desordenada tiene un ancho $w = (1.175 - 0.75) \text{ nm} = 0.425 \text{ nm}$. La mayor distorsión, $0.2 a_c = 1 \text{ \AA}$ corresponde a los átomos de la superficie. El análisis detallado de las posiciones atómicas después de relajaciones sugiere que los átomos de Zr y O relajan más o menos la misma cantidad. Sin embargo relajaciones atómicas en el presente compuesto son dependientes del tamaño y naturaleza de la superficie.

Figura 4.7: Diagrama correspondiente a desplazamientos absolutos d del átomo j , ubicados a una distancia r del centro de la partícula facetada de 509 átomos. Las dos figuras insertas mostradas: (a) la partícula después de la relajación y (b) la misma partícula, después de una relajación de las coordenadas atómicas.



4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

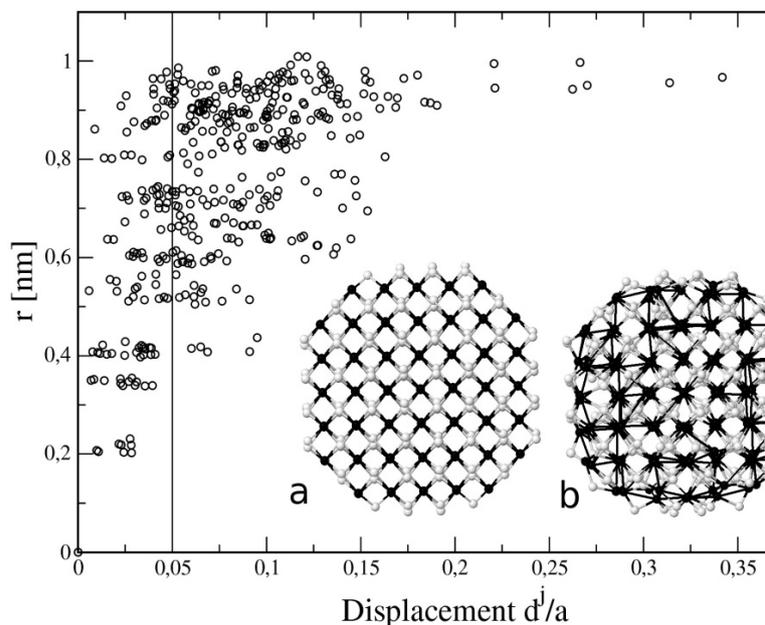
4.4.2 Partículas Cuasi-Esféricas

En partículas cuasi-esféricas empezamos con grupos cuyos átomos coordinados, debido al pequeño tamaño de las partículas, definen una superficie irregular donde se pueden observar varios planos en la superficie (superficie escalonada). En el presente caso de ZrO₂ tetragonal, después de completar las relajaciones atómicas, la mencionada superficie escalonada tiende a desaparecer, volviéndose más suave (ver por ejemplo la figura 4.8). Tensiones biaxiales que aparecen en la superficie, en el caso de nanopartículas esféricas, causan un desorden más pronunciado que las partículas facetadas. Esta tensión superficial también provoca una disminución del diámetro de partícula. Estos efectos dependen del tamaño de partícula y terminación superficial. En la figura 4.8 se muestran las relajaciones atómicas de la partícula con 405 átomos, en unidades del parámetro de la celda, como una función de la distancia átomo al centro de la nanopartícula, que se encuentra en un átomo de Zr. Vemos que para tamaños de núcleo por encima de $r = 0.6$ nm (90 átomos) las distorsiones $(d^j/a)_{\text{máx}}$ se incrementa notablemente. La figura 4.8 muestra también, para $r < 0.5$ nm, un gran número de átomos que sufren desplazamientos de más de $0.05a_c$. También se puede ver que para $0.6 < r < 1.0$ nm puede ser previsto una estructura desordenada: en esta región, $(d^j/a)_{\text{máx}}$ aumenta constantemente y con el radio, y alcanza, en los átomos cercanos a la superficie, valores próximos a $0.35a_c = 0.175$ nm, un valor mucho mayor en comparación con el valor más grande de $0.2a_c = 0.1$ nm hallado en la nanopartícula facetada de 509 átomos, que se muestra en la figura 4.7. Usando los mismos argumentos de la sección 4.4.1 encontramos aquí un radio de núcleo de 0.5 nm y una capa desordenada de anchura $w = 0.5$ nm, que es mucho más grande que la partícula que previamente analizados con 509 átomos. Por lo tanto, la relación radio de núcleo a ancho de capa distorsionada encontrado es $r_c/w = 1$ para esférica y $r_c / w = 1.76$ para partículas facetadas.

Después de completar las relajaciones atómicas, hemos hallado los cálculos de primeros principios que la mayoría de las partículas reducen sus volúmenes entre el 4 y el 7%, con respecto a la estructura tetragonal perfecta. Este efecto es debido a la aparición de tensiones superficiales, que en general dependen de la orientación de la superficie [105]. De todos modos, el estrés remanente no sólo ajusta, sino que también alisa la superficie, reduciendo el volumen de las partículas, como así también aumenta

su presión interna. Suponiendo una relajación del 1 % hacia el interior (correspondiente a una contracción de volumen del 3 %) y tomando el módulo de compresibilidad en 200 GPa para el ZrO_2 tetragonal puro, es posible estimar una presión interna aproximada $p = B_0 * dV / V = 6$ GPa. Sin embargo, puesto que las capas superficiales parecen desordenadas, y sin tener bien definidas las propiedades elásticas, este valor puede diferir en una cantidad aún desconocida (una posible forma sería verificar las contracciones en enlaces cerca del núcleo). Hay que señalar que el diámetro del núcleo de 1 nm encontrado para partículas esféricas en la sección 4.3.5, utilizando argumentos de estructura electrónica para definir la región central, coincide con las observaciones de las relajaciones que se muestra en la figura 4.8.

Figura 4.8: Diagrama correspondiente a los valores absolutos de los desplazamientos d del átomo j , situado a una distancia r del centro de la partícula de 405 átomos. En la figura hay dos inserciones correspondientes a (a) la partícula no relajada y (b) la misma partícula completamente relajada.

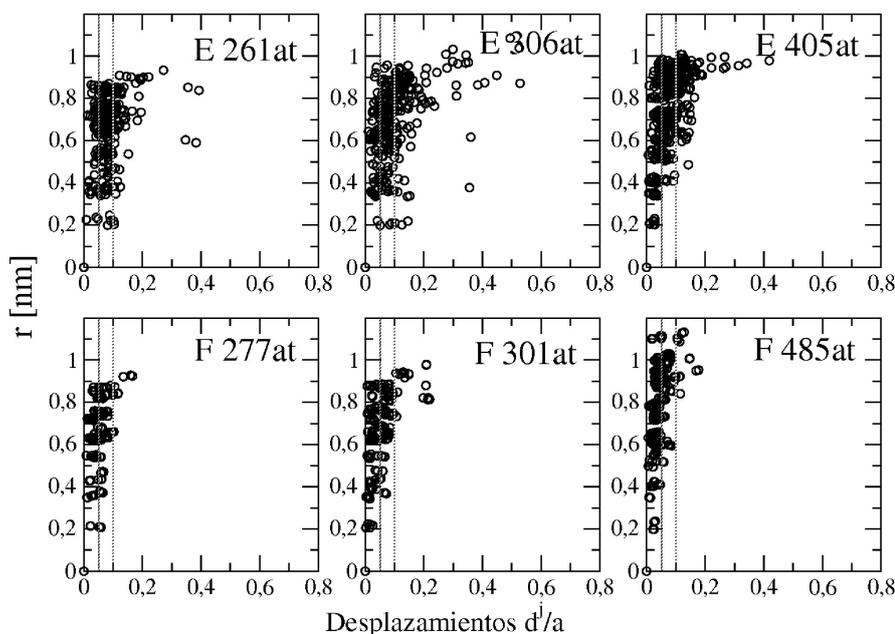


4. NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2

4.4.3 Análisis Facetadas/Cuasi-Esféricas con Diferentes Tamaños

Se realizó el mismo análisis estudiado en las secciones 4.4.2 y 4.4.1 aplicado a nanopartículas de diferentes tamaños. En la figura 4.9 se encuentran los esquemas de desplazamientos correspondientes a nanopartículas esféricas (E) y facetadas (F) de diferentes tamaños, donde, con líneas de punto verticales, se indica el rango de desplazamientos de 0.05-0.1 de constante de red a , correspondientes a una amplitud de 5 % y 10 % de la constante de red del material. Esto es equivalente a oscilaciones atómicas medias de los átomos de oxígeno en ZrO_2 , correspondiente a temperaturas del orden de 300 y 600°C respectivamente. De acuerdo a esta definición, se puede observar una capa desordenada formada por átomos que sufrieron desplazamientos mayores al indicado. Esta capa desordenada, en las partículas esféricas, posee un espesor prácticamente constante, e igual a 0.6nm, lo que equivale de 5 a 6 capas atómicas.

Figura 4.9: Estudio de desplazamientos en función del radio al centro de la nanopartícula, para nanopartículas esféricas (E). Observar en éstas un espesor de capa amorfa de 0.6 nm. También se muestran partículas facetadas (F) aunque con un desorden estructural mucho menor.



La diferencia más notable mostrada por la figura 4.9 es que las nanopartículas

facetadas, a tamaños semejantes a las esféricas, presentan menor desorden estructural. Los desplazamientos respecto de sus posiciones iniciales son pequeños y por lo tanto se concluye que un gran número de átomos de nanopartículas facetadas mantienen su simetría estructural original.

Cerca del centro de las nanopartículas puede observarse el core cristalino en el cual los desplazamientos son pequeños. Este tiene un radio estimado en 0.4 nm para la nanopartícula esférica de 405 átomos (E 405at) y 0.6 nm para la nanopartícula facetada de 485 átomos (F 485at). Este radio disminuye en tamaño al disminuir el tamaño de las partículas, hasta desaparecer por completo en las partículas de tamaños menores, con 261 (esférica) y 277 átomos (facetada) respectivamente.

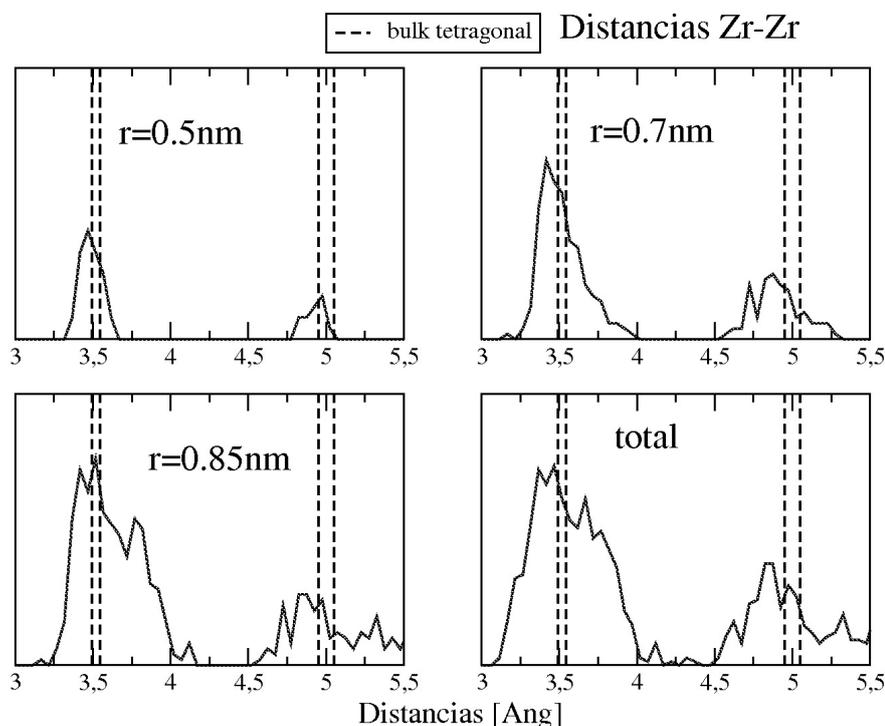
Para determinar si la fase tetragonal se mantiene en el core de las nanopartículas, se realizaron estudios de distancias a primeros vecinos y determinaciones de las constantes de red **a**, **c** y relaciones *c/a* entre vectores de red en la nanopartícula. En las figuras 4.10 y 4.11, se muestran las probabilidades $P_{Zr-Zr}(\mathbf{r})$ y $P_{Zr-O}(\mathbf{r})$ de encontrar átomos vecinos de Zr (Zr-Zr) y oxígeno (Zr-O) tomando como origen a átomos de Zr incluidos en la región del core de la partícula esférica de 405 átomos. De dichas figuras se puede observar que los apreciables desplazamientos respecto de las posiciones atómicas sin relajar (líneas a trazos mostradas en los gráficos), provoca una distribución de la cual resulta difícil distinguir la fase tetragonal. En la región de 4.5 a 5.5 Å de la curva de distancias Zr-Zr (figura 4.10), donde la fase tetragonal presentaría un doble pico, debido a la diferencia en el eje **c** respecto al eje **a**, la nanopartícula posee una distribución de distancias que hace imposible definir la diferencia en los ejes, incluso tomando solamente átomos pertenecientes al núcleo de la nanopartícula (0.5 nm). De igual manera ocurre con el diagrama de distancias Zr-O de la misma nanopartícula, en este debería mostrarse un doble pico en el rango de distancias 1.5-2.5 Å. Si bien es cierto que se esboza un doble pico en el estudio para un radio de core de 0.5 nm, el mismo desaparece completamente a tamaños mayores del radio del core.

La ausencia de estos picos fundamentales en los diagramas mencionados, podría ser interpretado, en un diagrama de difracción de rayos X, como si dicha nanopartícula tuviese una fase cúbica distorsionada, en lugar de la tetragonal.

El estudio de las distancias a primeros vecinos en la nanopartícula facetada de 509 átomos se muestra en las figuras 4.12 y 4.13. En este caso, se observa mucho menores dispersiones en las distancias mencionadas. Del análisis de la nanopartícula total,

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

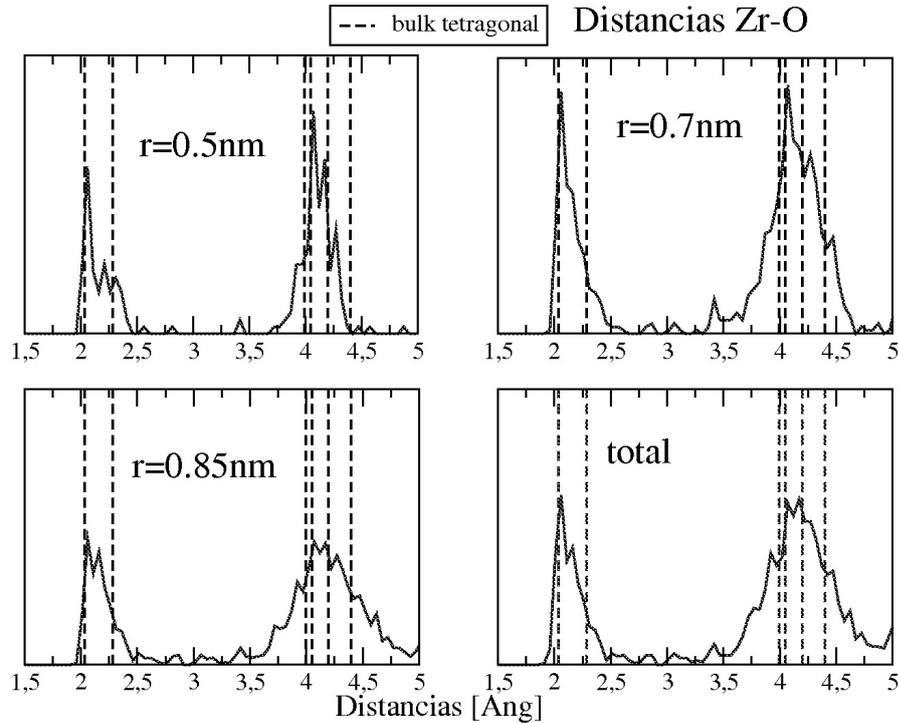
Figura 4.10: Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos



distancias Zr-Zr (figura 4.12), se observa la aparición del doble pico correspondiente a la diferencia entre los ejes **c** y **a** (sector indicado en la figura, 4.5 a 5.5 Å) esperado para la red tetragonal. Y en el estudio de las distancias Zr-O (figura 4.13), se observa que para un radio de core de 0.5 nm, la presencia del doble pico a primeros vecinos (distancias interatómicas en la región 2-2.5 Å), lo cual nos indica la presencia de la fase tetragonal en la región más interna de esta nanopartícula facetada. Para tamaños de core de 0.75 nm, el desorden aumenta pero aún es posible diferenciar el doble pico en las distancias Zr-O; para $r=0.85\text{ nm}$ y para el total de átomos de la nanopartícula (4.13), se observa la desaparición de este doble pico, como consecuencia de un ensanchamiento de la curva. Dicho ensanchamiento se debe principalmente a la presencia de átomos de oxígenos pertenecientes a la capa distorsionada, cercanos a la superficie del nanocrystal, lo cual hace difícil la determinación del tipo de simetría de la subred de átomos de oxígenos presentes en la nanopartícula, situación similar ocurre cuando

4.5 Energía de Formación de las Nanopartículas

Figura 4.11: Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos.



se procede al análisis experimental de Rayos X provenientes de un Sincrotrón, usado para determinar las posiciones de los átomos de oxígeno en partículas nanométricas puras de ZrO_2 con tamaños 5 a 9 nm [99].

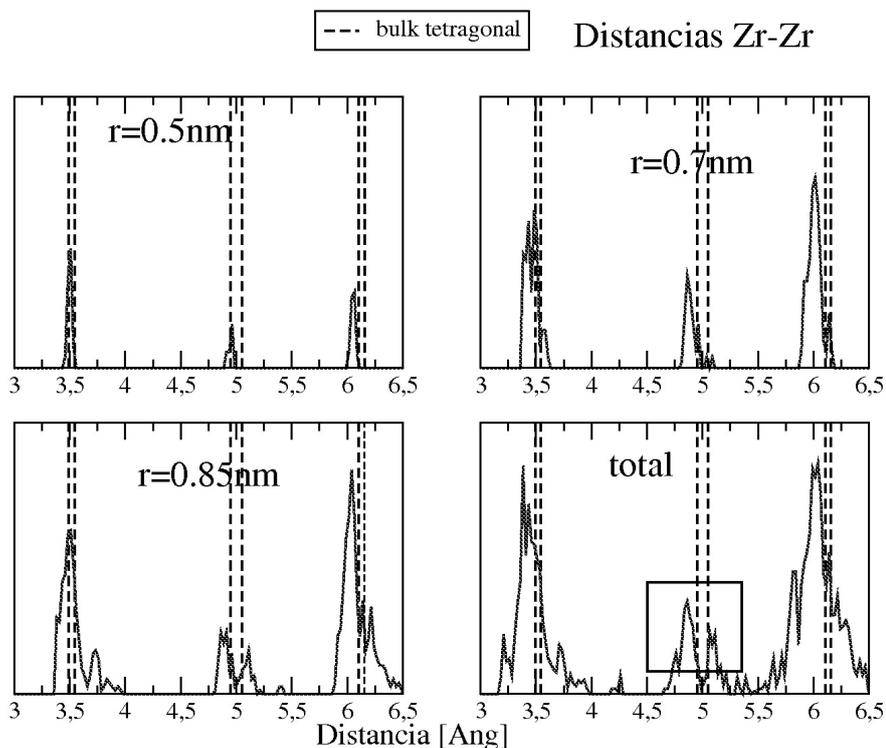
4.5 Energía de Formación de las Nanopartículas

Varias teorías, incluyendo la conocida presión interna debido a la morfología de los granos, las diferencias en energía superficial o defectos intrínsecos, junto con los parámetros de orden, se aplican para explicar la retención de las fases de alta temperatura a temperatura ambiente.

Con el fin de evaluar sólo las diferencias de energía de superficie, es necesario analizar las contribuciones específicas a la formación de energía. Estos son la ganancia de energía en la relajación de los átomos cercanos a la superficie (energía elástica) y la

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

Figura 4.12: Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 509 átomos



energía utilizada para formar o romper algún enlace (energía química).

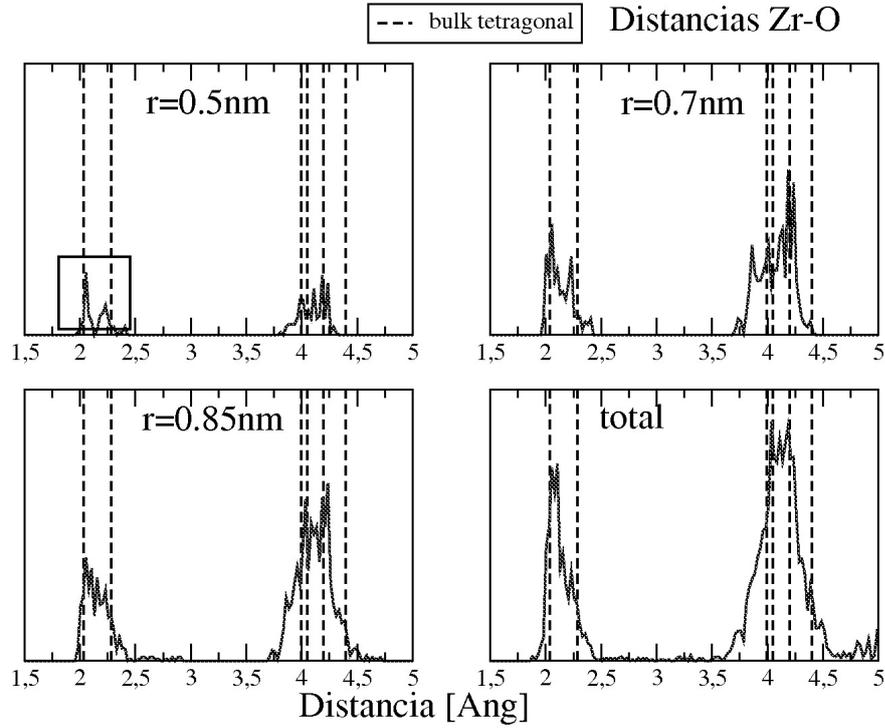
Para nuestro propósito la Energía de Formación de Superficie de las nanopartículas E_F se define por:

$$E_F = E_{nano}(X_{nano}) - \sum_s (n_s \mu_s) \quad (4.1)$$

donde $E_{nano}(X)$ corresponde a la energía total de una supercelda que contiene la nanopartícula con una configuración X (X define el tamaño, la terminación y la estequiometría) y n_s, μ_s son el número de átomos y el potencial químico de la especie atómica s de la nanopartícula. Con el fin de evaluar la energía de formación asumimos que el depósito de átomos de oxígenos es el gas de O₂ y el depósito de átomos de Zr es siempre el óxido ZrO₂. Por lo tanto, el potencial químico de los átomos de oxígeno se define como la media de la energía total de la molécula de O₂, mientras que el potencial

4.5 Energía de Formación de las Nanopartículas

Figura 4.13: Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 509 átomos.



químico del átomo de circonio se determina a partir de un cálculo de la energía total del ZrO_2 tetragonal en el cristal:

$$E_{cristal} = \mu_{Zr}n_{Zr} + \mu_{O}n_{O} \quad (4.2)$$

donde

$$\mu_{O} = \frac{1}{2}E_{Tot}(O_2) \quad (4.3)$$

es el potencial químico del oxígeno, μ_{Zr} es el potencial químico de Zr y n_s el número de átomos de cada especie s , respectivamente.

4.5.1 Partículas con Terminaciones Facetadas

La figura 4.14 representa las energías de formación de las partículas E_F dada por la ecuación 4.1 como una función del número de átomos. Mientras que las partícu-

4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

las cuasi-esféricas tienen la estequiometría ideal, las partículas facetadas no son estequiométricas. Puesto que se mantiene la simetría de la disposición atómica en la construcción de la partícula, se observa una variación de la concentración (respecto de su valor ideal $[O]/[Zr]=2$) (ver la figura 4.14). En este sentido se encontraron variaciones importantes de la energía de formación que se deben principalmente a cambios en la estequiometría de las partículas. Por ejemplo, en el caso de la nanopartícula de 190 átomos ($[O]/[Zr]=1.84$), el exceso de átomos de Zr, introduce estados electrónicos que llenan la brecha de energía y mueven la energía de Fermi E_f hacia valores más altos (ver figuras 4.3, 4.5 y 4.14). Este hecho aumenta significativamente el valor de la energía de formación de la superficie de la partícula con energías por arriba de: 3400 mJ/m². Los casos casi estequiométricos, cuando $1.98 < [O]/[Zr] < 2.01$, tienen la E_F iguales a 1896, 1801, 1784 mJ/m² y corresponden a grupos con 131, 277 y 503 átomos, respectivamente. El promedio entre los últimos valores de la E_F es 1792.5 mJ/m², se puede tomar como una buena aproximación al caso de estequiometría perfecta. Este valor es inferior en 630 mJ/m² de los 2422 mJ/m², obtenido por la partícula esférica, con 405 átomos. De la inspección de la figura 4.14, encontramos que las partículas facetadas casi estequiométricas serían más estables que la esférica. En la misma figura 4.14 se muestran junto con los resultados, para la comparación, los anteriores cálculos de energías de formación superficiales obtenidos con DFT de ZrO₂ tetragonal, los mismos fueron calculados por Christensen y Carter [3].

Estas energías superficiales relajadas, tienen E_F : 1577, 1684, 1532, 1694 y 1239 mJ/m² [3], que corresponden a las facetas con orientaciones (001), (100), (110), (101) y (111) respectivamente. El promedio entre la E_F de caras (110) y (101) calculada en [106] es 1613 mJ/m², que es muy inferior a nuestro valor de 1784 mJ/m² para la nanopartícula facetada de 503 átomos. El exceso de esta E_F en los 503 átomos puede ser tenido en cuenta por los efectos de frontera (bordes y esquinas del poliedro) [95, 105] que aumentan la energía de formación de la nanopartícula. Estos bordes son los bordes de los planos de la superficie de nuestra nanopartícula y corresponden a cadenas de átomos que tienen conectividad diferente con respecto a los átomos del cristal y de la superficie.

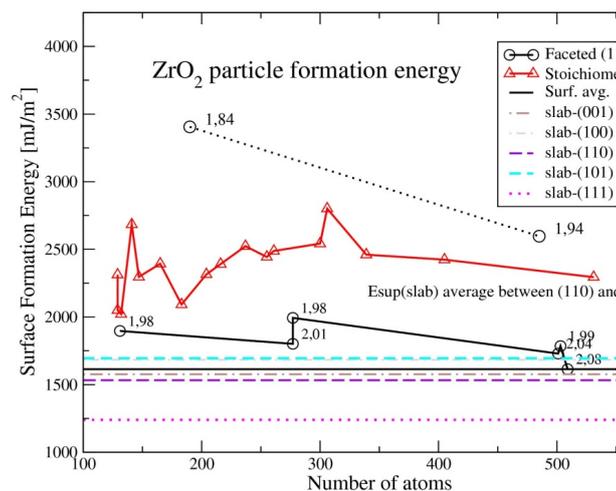
En las partículas con un ligero exceso de átomos de oxígeno con respecto a la proporción *ideal*, y se ha encontrado que tienen más bajas energías de formación que

4.5 Energía de Formación de las Nanopartículas

las nanopartículas estequiométricas estudiadas aquí. Por ejemplo, en la nanopartícula con 509 átomos ($[O]/[Zr] = 2.08$) la $E_F = 1614 \text{ mJ/m}^2$.

Debido a la mayor ganancia por enlace de energía entre átomos de O y Zr parcialmente enlazados a la superficie, con respecto a la ganancia de energía de formación de la molécula de O_2 , los átomos de oxígeno prefieren adsorberse a las partículas en lugar de permanecer en el estado molecular. El estudio detallado de los efectos en energías superficiales de la partículas no-estequiométricos es reportada mas abajo con otro tratamiento para las potenciales químicos que incluye los efectos de presión y temperatura en el potencial químico del oxígeno.

Figura 4.14: Energía de formación superficial como una función de la configuración y el tamaño de la nanopartícula. Al lado de cada punto gráfico se representa la estequiometría de partículas. Cuasi-partículas esféricas (aquí se muestra en la curva sólida con marcas triangulares) tienen el ideal $[O]/[Zr] = 2$. La línea punteada corresponde a partículas facetadas con un exceso de átomos de Zr. Resultados de las energías de formación de superficies de ZrO_2 en diferentes orientaciones formuladas por Christensen y Carter [3] con el método de los slabs, también se incluyen para la comparación. Unidades de E_F están en mJ/m^2 .



4. NANOPARTÍCULAS DE ZRO₂

4.5.2 Partículas Cuasi-Esféricas

En el caso cuasi-esférica, se muestran los resultados de las nanopartículas de ZrO₂ que contienen 129 a 531 átomos. Los diámetros de las partículas, después de las relajaciones, están entre 1.3 y 2.2 nm, respectivamente. El cálculo de las energías de superficie como una función de la forma de las partículas y el número de átomos se muestra en la figura 4.14. Para nanopartículas con menos de 300 átomos la E_F muestra fuertes oscilaciones, que se deben principalmente a la dispersión en la rugosidad de la superficie. En algunos de estos casos la relación de superficie/número de átomos es muy alta generando variaciones abruptas en la energía de formación. Por otra parte, otro factor que determina la energía de la formación es la simetría de la nanopartícula. Por ejemplo, la partícula de 183 átomos es altamente simétrica con átomos en la superficie bien conectados, obteniéndose $E_F = 2092$ mJ/m². Y en el otro extremo, la partícula con 306 átomos, muestra una distribución asimétrica de los átomos en la superficie, resultando en una energía mucho mayor ($E_F = 2800$ mJ/m²).

Para partículas cuasi-esféricas con 339 átomos ($E_F = 2460$ mJ/m²), 405 átomos ($E_F = 2423$ mJ/m²) y 531 átomos ($E_F = 2294$ mJ/m²), la E_F cambia sólo el 7%. Todas las muestras esféricas que aparecen en la presente sección tienen la estequiometría ideal [O]/[Zr]=2.

Otro punto a destacar es que, debido a los pequeños radios de partícula, en la construcción de partículas cuasi esféricas inevitablemente aparecen una serie de bordes y esquinas. Estos bordes aumentan la energía de formación calculada con respecto a las facetadas. Sin embargo, el hecho de que en capas de átomos cercanas a superficies, las relajaciones atómicas son mayores que las nanopartículas facetadas (ver figuras 4.6 y 4.7), E_F se reduce significativamente. Por lo tanto las energías de formación superficies finales de la nanopartículas no son tan diferentes siempre que la estequiometría ideal se mantenga.

Incluso cuando las diferencias de energía entre las partículas facetadas y esféricas no son tan grandes, se mantienen en una banda de aproximadamente 600 mJ/m². La consecuencia importante de este hallazgo es que: la probabilidad de ocurrencia de ambas formas no es la misma y podemos predecir que los polvos nanométricos facetadas t-ZrO₂ serán los más estables.

4.5 Energía de Formación de las Nanopartículas

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos en el estudio de nanopartículas facetadas. N_i corresponde al número de átomos de la especie i en la partícula. E_F está en unidades de mJ/m^2

	N_{tot}	N_{Zr}	N_O	E_F	n	Tamaño [nm]
facetada	277	93	184	1993.237	1.98	1.84
	301	93	208	1555.9839	2.24	1.87
	485	165	320	2596.994	1.94	2.2
	509	165	344	1613.8943	2.08	2.32
esférica	261	87	174	2487.4986	2	1.67
	306	102	204	2800.9356	2	1.92
	405	135	270	2423.4543	2	1.95

Un sutil pensamiento erróneo puede dar lugar a una indagación fructífera que revela verdades de gran valor

Isaac Asimov

CAPITULO

5

Nanopartículas de SnO₂

5.1 Introducción

El dióxido de estaño (óxido de estaño o SnO₂) es un material con importantes aplicaciones tecnológicas como por ejemplo, células solares, sensores de gases, dispositivos optoelectrónicos. Fue uno de los primeros óxidos considerados y es el más frecuentemente usado para las aplicaciones en sensores de gases de alta sensibilidad en la variación de la conducción eléctrica.

La sensibilidad de estos óxidos de gas está en estrecha relación con su actividad química de su superficie, es decir, una superficie más grande en relación al volumen implica un sensor más sensible. El SnO₂ se conoce usualmente como un óxido no estequiométrico, deficiente en oxígenos. Los tratamientos en el vacío proveen vacancias de oxígeno y los tratamientos en aire recuperan el llenado de oxígenos. La causa de la sensibilidad al oxígeno de la superficie de SnO₂ se atribuía a la valencia variable de átomos del Sn.

Una reducción parcial de Sn⁺² a Sn⁺⁴ puede ocurrir por O₂ negativo.[107] En la actualidad, las propiedades electrónicas de nanodispositivos SnO₂ con una sensibilidad superior a su homólogo, película delgada [108] están fuertemente influenciadas por los procesos de superficie.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

El medio usual de operación es el aire o el oxígeno contenido en gases. La química de los oxígenos en la superficie de SnO_2 se activa sensiblemente con la atmósfera ambiental. La estabilidad en la superficie estequiométrica o en la interacción con el oxígeno molecular asumen gran importancia práctica. Más recientemente el SnO_2 nanofabricado se sugirió como una alternativa prometedora a los materiales anódicos convencionales en baterías de iones de litio. Por lo tanto, es deseable modelar la estructura y el comportamiento de la superficie a distintas atmósferas de oxígeno para dar una explicación de sus mejoradas propiedades físicas en este estado nanoestructurado.

Respecto al estado del conocimiento, la dependencia de la estructura de la superficie, la composición y las propiedades electrónicas de las tres superficies de bajo índice de SnO_2 con la temperatura de recocido en vacío ha sido investigado experimentalmente con espectroscopia de dispersión de iones He^+ de baja energía, Leis, la difracción de electrones de baja energía LEED, microscopía de efecto túnel STM y fotoemisión de banda de valencia resuelta en ángulo ARUPS utilizando radiación sincrotrón.

Las transiciones de la fase de superficie estequiométrica a reducida se han observado a 440–520 K, 610–660 K, y 560–660 K para las superficies de SnO_2 110, 100, y 101, respectivamente. [109].

Modelos atomísticos teóricos han sido aplicados por primera vez para conocer la estabilidad relativa de superficie del SnO_2 de diferentes índices de Miller y con terminación ideal estequiométrica [110]. Aplicando métodos de primeros principios, Oviedo et al. [111] también han determinado la estabilidad relativa de un conjunto de superficies y han analizado las reconstrucciones de la superficie (110) fuertemente reducida. Su conclusión es que la superficie (110) es la más estable, seguida por la (100), (101) y (001) respectivamente.

Un estudio profundo de la superficies (110) del SnO_2 con distintas terminaciones atómicas fue realizado por I. Manassidis et al. [112]. Los electrones en la superficie que resultan de la eliminación del oxígeno neutro se distribuyen en canales que pasan a través de el sitio del puente de oxígenos. La densidad electrónica asociada puede atribuirse a la reducción de estaño a partir de Sn^{4+} a Sn^{2+} , pero sólo si la distribución de carga en Sn^{2+} es altamente asimétrica. También hallan que las relajaciones iónicas son moderadas tanto para la superficies estequiométricas como reducidas y muy similares a las encontrados en rutilo TiO_2 usando pseudopotenciales y DFT (LDA-GGA). [113].

Por otra parte Batzill [109], ha empleado la teoría de la funcional de la densidad para asegurar el estado de oxidación y la estabilidad de diferentes estructuras superficiales y composiciones a varios potenciales químicos del oxígeno.

En las superficies (100) y (101), la teoría soporta las observaciones experimentales de que la transición de fase este acompañada con la remoción de átomos puentes de oxígeno desde una superficie del SnO₂ estequiométrica.

Experimentos que analizan la interacción de la superficie con oxígeno molecular tienden a confirmar Sn⁺⁴O₂ negativo en la superficie, como la fracción más estable respecto a Sn⁺²O₂, puesto que ésta última es la que se halla cuando se evacua el oxígeno gaseoso que se esta agregando en el desarrollo del experimento [107]. El potencial químico de las especies que participan en la estabilidad son afectados además de la presión parcial de oxígeno (contenido de oxígeno) por la temperatura de la atmósfera circundante. [107]

Para explicar la dependencia, con la temperatura y la presión parcial de oxígeno, de la estabilidad de superficies de bajos índices, se llevaron a cabo estudios con métodos de primeros principios. La energía superficial para diferentes terminaciones de las superficies (100) y (101) fué calculada en términos de la temperatura y presión parcial de O por W. Bergermayer [114] aplicando el método VASP (DFT y GGA).

Se halló [114] que en SnO₂ la superficie estequiométrica (110) es la superficie más estable en el caso de un alto potencial químico del oxígeno (bajas temperaturas) o altas presiones. En el caso de un menor potencial químico (altas temperaturas, bajas presiones) la superficie reducida (101) es energéticamente preferida. Las otras terminaciones de superficie son menos estables que las anteriores. Es de notar que en el caso de superficies con índices (110), la relajación de las capas externas entre la superficie estequiométrica y la reducida se hallan similares y pequeñas.

Mas recientemente C.Xu et al.[115], confirman los resultados de Bergermayer y amplían la descripción en términos de estructuras y estabildades de superficies de otras superficies del SnO₂ dependientes de las condiciones ambientales.

Cabe mencionar que esta metodología empieza a extenderse a estudios de otras superficies (ej. CeO₂ [116]).

Por otra parte las vacancias en el cristal como las de la superficie son importantes de caracterizar porque afectan, con sus estados, la brecha de energías prohibidas.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

El comportamiento del Sn y del complejo vacancia-oxígeno en el cristal y en la superficie de SnO_2 ha sido examinado por Slater [117] empleando técnicas de cálculos atomísticos, en este caso con el fin de entender la adsorción de Sb. Pero Travi [118], en el marco de la DFT, ha estudiado con detalle las vacancias de oxígeno en los sitios superficiales y subsuperficiales de superficies SnO_2 (110) (101). En su trabajo muestra que la vacancia en el cristal introduce un nivel plano de energía completamente ocupado y localizado alrededor de 1 eV por encima del nivel de valencia. Pero son las vacancias de oxígeno superficiales como lo encuentra también Manassidis [112], las que modifican fuertemente la densidad de estados con la aparición de estados intra-gap cubriendo en mayor o menor medida la ventana de energía prohibidas según la profundidad de la vacancia respecto a la superficie. Las vacancias de oxígeno según estos autores también da cuenta de las variaciones de la afinidad electrónica respecto a las superficies estequiométricas.

Es de notar que por otra parte Zilig et al. [119] han mostrado una energía baja de formación de vacancias de oxígenos con Sn intersticial ($V_{\text{Ox}} - \text{Sn}_{\text{int}}$) cálculos de primeros principios. Razón por la cual la formación de este defecto cuando se reestructura la corteza superficial no debería despreciarse.

Respecto a las propiedades estructurales y electrónicas de pequeños granos de SnO_2 se encuentra que han sido por primera vez estudiados por A. Mazzone usando la mecánica cuántica y un método semiempírico [120]. Sus trabajos muestran que la estructura rutilo es retenida en el esqueleto metálico Sn a partir del tamaño de 0.5 nm. La reconstrucción y la física de la estabilidad, reside en el incremento de la coordinación Sn=O y O=O en la reconstrucción de la nanopartícula. En otros cálculos empleando DFT se ha encontrado que el rol primario en la estabilidad del grano proviene del juego entre composición del grano y forma mas que de su tamaño [120, 121]. La energía de enlace en función del tamaño de la partícula presenta oscilaciones que son atribuidas a las distintas terminaciones atómicas de las partículas como efecto del recorte hecho en la construcción de las mismas. La energía de enlace se parece más a la energía cohesiva de la nanopartícula de Sn que a la de SnO_2 si un ligero apartamiento de la estequiometría entre 1.92 a 1.52 tiene lugar en la partícula. Se halla que los cambios en la energía por el ajuste de c/a diferente al valor del cristal, son modestos y de un rol secundario en las reconstrucciones. Por el contrario la estequiometría es un parámetro crítico y su cambio puede aumentar considerablemente la energía de enlace. Encuentra

también que la dependencia funcional de la energía es cualitativamente similar pero hay diferencias cuantitativas notables. Esto muestra la central diferencia entre las NP y las conocidas propiedades de los clusters donde la energía esta dictada por el tamaño del mismo.

Por otra parte nanopulvos de SnO_2 , de distintos tamaños, han sido investigados por espectroscopía Raman, XRD y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución a bajas temperaturas y cubriendo la región de bajas frecuencias del espectro Raman (A. Dieguez et al.[122]). Los modos Raman de más baja frecuencia que se hallan en la nanopartícula, en adición a los clásicos modos de la estructura rutilo, están constituidos de bandas de baja frecuencia de 58, 44, 33, 22, 16 cm^{-1} para tamaños de 3.5, 4.5, 5, 6.7 y 9.2 nm respectivamente. El tamaño es determinado por micrografía TEM. Según se cree, esta región de frecuencias resulta de las vibraciones esféricas de las nanopartículas como un todo. Aunque hay dudas si sólo participaría la capa superficial. Lo interesante es que esta dispersión de baja frecuencia proveería una forma efectiva de determinar la distribución del tamaño para nanopartículas pequeñas, como es sugerida por [122].

Un simple análisis usando modelos clásicos que emplean como datos entre otros las propiedades elásticas del material cristalino, se ha aplicado para discernir el origen de las bajas frecuencias del espectro para nanopartículas de ZrO_2 . En él se muestran, que las bajas frecuencias en general pueden atribuirse a modos esferoidales [123].

En este trabajo se estudió teóricamente la estabilidad relativa de nanopartículas de SnO_2 y se caracterizó las mismas estructural y vibracionalmente hasta tamaños muy próximos (3.4 nm) a los obtenidos experimentalmente (3.5 nm).

Se estudian las energías de formación y energías superficiales de nanopartículas cuasi-esféricas con estequiometría ideal, ligeramente reducida y con excesos de oxígenos en tamaños entre 2.8 y 3.4 nm. Controlando, además del tamaño, la estequiometría, se trató de complementar el trabajo pionero sobre nanogranos de A. Mazzone. Se buscó describir en general, la estabilidad relativa de los nanogranos y la razón de la ultraestabilidad de la fase rutilo en los mismos.

En este trabajo se consideran principalmente sistemas constituidos por nanopartículas aisladas y libres de tensiones. En ellas se analiza la reestructuración del oxígeno superficial y si la concentración superficial influye sobre el tamaño del núcleo crista-

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

lino, su constante de red y en la formación de O_2 negativo o neutral u O_2 molecular en la superficie.

Debido a que las funcionales standard aplicadas a la DFT en este trabajo, fallan en dar la correcta brecha de energía prohibidas, [124], [125], solo se estudiaron los efectos cualitativos en la DOS (cambio ancho de bandas, estados en la banda prohibida, contribuciones de los átomos oxígenos y estaño según su profundidad a la superficie y según concentraciones diferentes de oxígenos).

También se propone mostrar que el modo Raman de más baja frecuencia [122], es un modo de vibración de la partícula como un todo y corresponde a uno esferoidal. Para ello, además de aplicar el modelo simple de Jouanne se propuso en este trabajo aplicar el modelo del fonón congelado dentro de la aproximación armónica para hallar el modo de más baja frecuencia. El modo se modela como un modo breathing (respiración) aumentando y reduciendo la constante de red en la celda que esta inscripta la nanopartícula relajada. Para cada uno de los desplazamientos de este modo se calcula la energía total de la nanopartícula y para cada una de ellas y se evalúa el desplazamiento cuadrático medio para cada átomo. Conocido los desplazamientos medios, la frecuencia de este modo es hallada (Apéndice A). Esta se compara con la obtenida por el modelo simple y se estudia su dependencia con el tamaño y estequiometría.

Finalmente se aplica a la nanopartícula de SnO_2 reducida, la metodología establecida por W. Bergermayer [114] y Canhui Xu [115], de considerar incluida la fase gaseosa sobre la superficie de la partícula, a partir de la adecuación del potencial químico del átomo de oxígeno. Se analiza si la estabilidad relativa hallada a presión parcial de oxígeno cero, se mantiene o se modifica como ocurre en el cálculo de superficies por el método de las películas delgadas.

Vale la pena mencionar aquí que, dado que en la nanoescala el material suele tener diferente estructura que el cristal, un modelado seguro requiere la reproducción detallada del comportamiento estructural y dinámico bajo presión. Los cálculos de primeros principios son una herramienta poderosa para el estudio preciso de las diferentes propiedades estáticas, elásticas y de vibraciones en el cristal, como primer paso antes de abordar la nanopartícula. La aplicación de estas técnicas a los sistemas con un gran número de átomos (nanopartículas, superficies, cristales con defectos, cristales que muestran transiciones de fase, etc) normalmente son excluyentes. Además, los

estudios de primeros principios del comportamiento dinámico de sistemas que comprenden gran número de átomos es casi prohibido. El tiempo de CPU necesario para realizar estas simulaciones suele ser muy grande. Entonces, un cálculo con el código SIESTA hace posible estudiar sistemas de tamaños nanométricos, haciendo uso una base simple y localizada.

El esfuerzo en este trabajo se aplica en hallar un modelo adecuado de pseudopotencial y un conjunto de base mínima que sea capaz de reproducir eficientemente y con el menor coste computacional las propiedades dinámicas y estáticas del monocristal.

Esta elección se transfiere luego al estudio de nanopartículas de más de mil átomos.

Se hace notar además que con esta base mínima sólo hay una relativa pequeña pérdida de exactitud, y permite alcanzar tamaños de partículas mayores (3.4 nm) donde podemos seguir aplicando la mecánica cuántica. ahora en la escala experimental (3.5nm). De otro modo solo sería posible con métodos clásicos basados en interacciones entre dos o dos y tres cuerpos como shells models (modelos de capas) y sus variedades.

El trabajo se organiza de la siguiente manera. En la siguiente sección se describen los métodos computacionales, luego se describe los resultados de las energías de formación, la energía superficial de la NP y los efectos de la temperatura y la presión parcial del oxígeno en la estabilidad de las nanopartículas en la estructura de rutilo.

Se analizan las cargas de Mulliken en la región del núcleo y la capa desordenada. La contribución parcial a los estados electrónicos diferenciada por la especie y carga superficial es también detallada. Además se caracteriza en la nanopartícula una propiedad elástica equivalente a un coeficiente de compresibilidad y su dependencia con el tamaño y terminación.

También se calcula el modo de vibración de baja frecuencia de tipo esferoidal de las nanopartículas como un todo. Este modo sería activo Raman y correspondería al medido por Diéguez et al [122].

5.2 Método computacional

5.2.1 Cálculos *Ab initio*

5.2.1.1 Consideraciones Sobre los cálculos en el Cristal

Los cálculos fueron realizados utilizando el código SIESTA dentro de la aproximación de la densidad local LDA [64]. Este método ha demostrado tener éxito en las predicciones en estado fundamental, de las fases de alta presión y de las propiedades elásticas en el cristal, de los óxidos del mismo grupo IV: HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 [61, 97, 126] dentro del enfoque LDA, y recientemente ha sido utilizado para predecir con buena exactitud los cambios en las propiedades elásticas y en los fonones en la transición rutilo- ζ - Ca_2 del SnO_2 [127].

El método implica el cálculo de las energías totales auto consistentes, las fuerzas de Hellman-Feynman, y tensiones por la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham; y la posterior relajación de los electrones, iones y la celda unidad.

Los pseudopotenciales optimizados, conservadores de la norma, no locales del tipo Troullier-Martins [71] fueron expandidos en la forma Kleinman-Bylander [98]. Los potenciales de intercambio y correlación fueron parametrizados con el esquema de Ceperley Alder. La energía de corte en el espacio real E_{cutoff} correspondiente a 350 Ryd fue utilizado para expandir las funciones de onda electrónicas y se incluyeron 567 puntos k en el espacio recíproco en una grilla uniforme de $20 \times 20 \times 20$ para los seis átomos de la celda primitiva del rutilo con dos fórmulas unidad. La energía total y diferencia de fuerzas fueron convergidas para ser menores que 0.1 meV y 0.02 GPa por fórmula unidad.

El conjunto base es construido con orbitales pseudoatómicos (PSOs) del tipo Sankey-Niklewski, generalizado para incluir decaimientos múltiple- ζ los cuales son utilizados para representar las funciones de onda de valencia. Se han generados los pseudopotenciales para los átomos del compuesto y extensas pruebas para reproducir las propiedades del cristal SnO_2 , muestran que la inclusión de la capa $4d$ en el núcleo del Sn resulta sólo en leves mejoras de los volúmenes de equilibrio, estructuras electrónicas y frecuencias de fonones comparadas con los experimentos. Sin embargo el tratamiento de los electrones ($4d$) del Sn como electrones de valencia muestra que éstos son responsables de una hiperprofunda banda alrededor de los 21 eV por debajo del

máximo de BV [120, 121, 128, 129]. A los efectos del análisis en la NP de la ventana de energías prohibidas, no sería necesario, dado que no participaría en los estados de los bordes de banda [130]. En la figura 5.1 se muestran la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos (DOS) del SnO₂ en el cristal cuya celda primitiva se muestra en la figura 5.2.

Recordemos que se requieren pseudopotenciales realistas para los cálculos de fonones. Los pseudopotenciales se han generado teniendo en cuenta la siguiente configuración electrónica [Kr] 4d¹⁰5s²5p². El radio de corte elegido para los pseudopotenciales atómicos fueron: 2.37, 2.43 y 2.75 a.u. para los orbitales 5s²; 5p² y 5d⁰. Para el oxígeno se ha utilizado 1.15 a.u. para los mismos canales *s* y para oxígeno hemos utilizado 1.15 a.u. para los canales *s* y *p* y 0.8 a.u. para los canales *d* y *f*. Con esta selección para el SnO₂, de pseudopotenciales, conjunto base (DZ), confinamiento de los orbitales (100 meV) y energía de corte de (350 Ryd) se encuentra un error cuadrático medio de 2% en comparación con la medida de las frecuencias de los fonones [131, 132] y cálculos citados allí.

Las constantes elásticas determinadas como función de la presión en la estructura de equilibrio, en la fase rutilo obtenida por una relajación completa a cada presión [127] muestran la calidad de la base elegida. Esta fue extensamente probada en los siguientes conjuntos de base: doble- ζ (DZ), doble- ζ polarizada (DZP), simple- ζ (SZ) y simple- ζ polarizada (SZP), incluyendo diferentes grados de confinamiento de los orbitales atómicos. La mejor relación de compromiso entre precisión en las frecuencias Raman y eficiencia se encontró en el uso de la base DZ, en buen acuerdo con los experimentos Raman e IR [133, 134].

5.2.1.2 Propiedades elásticas y dinámicas

Como es hallado en [135], las propiedades estructurales y elásticas del SnO₂ pueden ser bien caracterizadas con cálculos hechos con la aproximación LDA, como así también el cálculo de fonones bajo presión, K. Parlinski [136], y donde el empleo de la GGA para el cálculo de fonones del centro de zona [128] y estructura de bandas [130] tampoco mejora la descripción para el SnO₂. Como entendemos que la relajación y reestructuración superficial tienen un peso importante en la estabilización y dado los buenos resultados en el cálculo de las propiedades elásticas y en los modos Raman en centro de zona se escoge la aproximación LDA (Ver tablas 5.1 y 5.2).

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

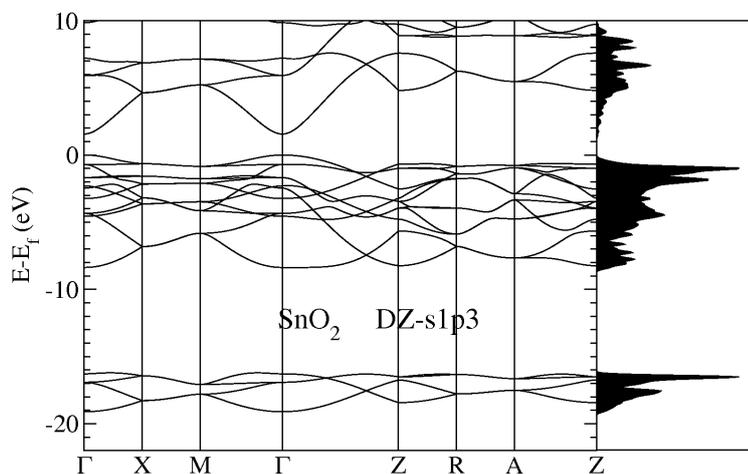


Figura 5.1: Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos de $\text{SnO}\sqrt{2}$ en la estructura Rutilo. E_f denota el nivel de Fermi calculado.

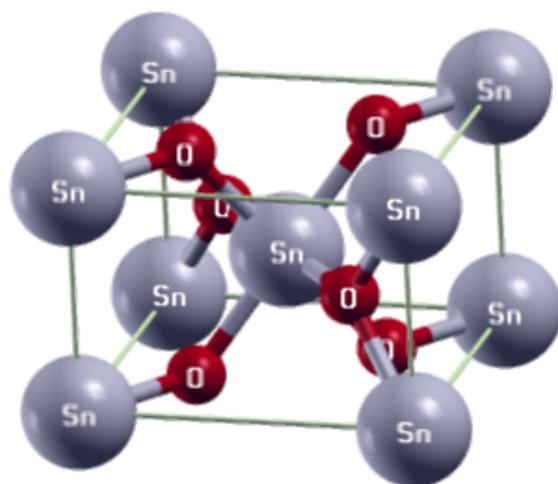


Figura 5.2: Celda primitiva de la estructura rutilo del SnO_2 .

Ahora bien, debido al tamaño de la nanopartícula se hizo imperioso reducir el tamaño de la base con la que se representan los electrones de valencia. Para ello se probaron distintos pseudopotenciales y se escogió una dinámica molecular que hiciera factible en el tiempo el cálculo de nanopartículas de 3.4 nm. Estos estudios se hicieron con el compromiso de encontrar la base mínima, que reprodujese principalmente los fonones de centro de zona y las propiedades elásticas de la manera lo más próxima a los resultados convergidos hallados en el estudio del cristal de las propiedades termodinámicas en la transición rutilo-cloruro de calcio, totalmente convergidos [127] descrito arriba.

Respecto al estudio de superficies, han sido empleadas aproximaciones (GGA, LDA) [115]. Se pueden notar que las energías superficiales relativas entre superficies de distintos índices, se mantienen casi constantes entre ambas aproximaciones. Solo que con la GGA, las energías están disminuidas un 20 % respecto de las obtenidas con LDA. Como este trabajo tiene como propósito describir las estabildades relativas de nanopartículas aisladas y libres de tensiones y según la terminación superficial, entendemos que es suficiente aplicar la aproximación LDA.

5.2.1.3 Frecuencias Raman y pruebas en propiedades dinámicas del cristal: búsqueda de una base PAO-SZ optimizada para la NP

La búsqueda de una base simple optimizada transferible a la nanopartícula debería reproducir no solo las propiedades estructurales sino además las propiedades elásticas y su curva de dispersión de fonones. Los resultados con la nueva base, pseudopotenciales y dinámica molecular fueron comparados con los obtenidos con una base mas robusta [127]. El buen acuerdo de ellas con los resultados de [133, 134] dio la confiabilidad necesaria para iniciar el cálculo de la nanopartícula. Para el cálculo de los fonones del centro de zona en el cristal solo es necesaria la celda primitiva.

5.2.1.4 Construcción de la supercelda y potenciales químicos

La celda primitiva de 6 átomos fue optimizada empleando la técnica gradiente conjugados y la base mínima (SZ), un pseudopotencial generado con la configuración s^1p^3 para el Sn, se utilizó para construir un gran supercelda. En ella fueron recortadas como esferas embebidas con diferentes radios, las nanopartículas que aquí se estudian.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

Tabla 5.1: Resultados de cálculos de primeros principios AI y modelo de capas SM para los parámetros estructurales a presión cero de la fase rutilo: constantes de red a y c , volumen de equilibrio V , compresibilidades axiales k_a y k_c , el coeficiente de compresibilidad B y su derivada B' . a y c en unidades de Å , y B en GPa. k_a y k_c en unidades de $10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$, y el volumen del modelo de capas V en Å^3 . Datos experimentales y otros cálculos teóricos son sumados a modo de comparación.

	AI-DZ	AI-SZ	SM	FP-LMTO ^a	Calc ^b	Calc ^c	Calc ^d	Exp ^e	Exp ^f
a	4.725	4.720	4.580	4.761	4.699	4.715	4.58	4.737	4.738
c	3.263	3.258	3.195	3.184	3.165	3.194	3.08	3.186	3.186
u	0.308	0.307	0.312	0.306	0.306	0.306	0.304	0.307	-
c/a	0.691	0.690	0.698	0.669	0.673	0.677	0.672	0.673	0.673
k_a	1.89	-	1.51	-	1.389	-	-	1.86	-
k_c	0.74	-	1.07	-	0.673	-	-	0.99	-
V	72.84	72.58	67.03	72.17	69.88	71.01	64.61	71.49	71.42
B	214		200	181	242.4	221	212	205	212
B'	4.5		-	-	4.76	6	-	7.42	5.13

^a Ref. [137]

^b Ref. [138]

^c Ref. [139]

^d Ref. [129]

^e Ref. [140]

^f Ref. [141]

Tabla 5.2: Constantes elásticas C_{ij} calculadas con métodos de primeros principios AI y SM a presión cero y su derivada con la presión C'_{ij} a $P = 0$ GPa en la fase rutilo. Los resultados fueron tomados de un ajuste a un polinomio de segundo grado $C_{ij}(P) = a + bP + cP^2$ donde $a = C_{ij}$ y $b = \frac{dC_{ij}}{dP} |_{P=0} \equiv C'_{ij}$. También se muestran en la última columna los resultados de la derivada del módulo de corte $C'_s \equiv (C'_{11} - C'_{12})/2$. Los datos experimentales y teóricos disponibles son sumados para comparación. Las unidades de C_{ij} están en GPa, mientras que C'_{ij} es adimensional.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C'_{11}	C'_{12}	C'_{13}	C'_{33}	C'_{44}	C'_{66}	C'_s
AI	261	211	161	483	107	232	3.32	5.05	4.07	5.62	0.53	1.11	-0.86
SM	260	197	117	429	131	225	2.23	5.45	3.46	4.68	0.50	3.20	-1.61
Calc ^a	261	180	150	472	109	223	7.39	7.17	5.05	7.18	1.04	4.27	0.11
Calc ^b	217	191	134	313	55	194							
Exp ^c	261	186	-	-	103	207	2.94	4.2	-	-	0.60	1.82	-0.63
Exp ^d	262	177	156	449	103	207	4.66	6.14	4.51	6.28	0.88	3.15	-0.74

^a Ref.[138]

^b Ref.[142]

^c Ref.[133] hasta 14.6 GPa

^d Ref. [141] hasta 1 GPa

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

Tabla 5.3: Fonones centro de zona en SnO_2 estructura rutilo obtenidos a $P=0$ con cálculos AI(DZ y SZ) y cálculos SM, comparados con otras determinaciones teóricas y experimentales. Todas las unidades están en cm^{-1}

Modo	DZ ^a	SZ ^a	SM ^a	LDA ^b	GGA ^b	Calc ^c	Calc ^d	Exp ^d	Exp ^e	Exp ^f
B _{2g}	785	791	765	734	688	762	752	782	781	777
A _{1g}	677	699	728	617	577	638	646	638	637	636
E _g	500	519	402	462	432	470	441	476	476	475
B _{1g}	110	103	104	82	90	105	100	-	121	119
A _{2g}	372	408	589	320	314	366	398	-	-	-
B _{1u} ¹	501	519	508	553	520	585	505	-	-	-
B _{1u} ²	160	173	202	138	134	147	140	-	-	-
A _{2u} (LO)	-	-	753	648	606	657	687	705	-	-
A _{2u} (TO)	510	545	495	457	424	461	512	477	-	-
E _u ¹ (LO)	-	-	581	711	662	703	750	770	-	-
E _u ¹ (TO)	646	663	558	584	538	615	651	618	-	-
E _u ² (LO)	-	-	430	306	294	406	377	366	-	-
E _u ² (TO)	301	313	410	270	253	286	297	293	-	-
E _u ³ (LO)	-	-	289	251	237	279	268	276	-	-
E _u ³ (TO)	226	250	253	200	196	242	236	244	-	-

^a Presente trabajo

^b Ref. [128]

^c Ref. [136]

^d Ref. [142]

^e Ref. [131]

^f Ref. [133]

Para conseguir nanopartículas aisladas una de las otras, se generó una nueva supercelda cúbica que contiene a la NP previamente generada, con tamaños variables de vectores de red. El tamaño mínimo de la supercelda se escogió de manera de evitar la interacción entre partículas vecinas.

La estabilidad relativa de las nanopartículas, se determinó en primer lugar mediante el cálculo de las energías de formación.

La energía de formación en general, es el resultado de restar de la energía obtenida en la relajación de los átomos (energía total de la nanopartícula), la energía necesaria para romper los enlaces (ver ecuación 4.1 en la sección 4.5).

Para evitar en la comparación de las energías relativa, una imagen engañosa de la estabilidad cuando cambia la composición, los potenciales químicos de las especies se determinaron a partir de un potencial químico externo común como se aplicó en la energía de formación de los defectos-complejos en Silicio por Casali y Caravaca[?]. En el caso del átomo de Sn el reservorio es el metal Sn en la fase beta, la fase de mas baja energía. Es de allí donde se evalúa el potencial químico como la energía electrónica media del Sn.

Entonces el reservorio del oxígeno se asume el del cristal del compuesto SnO₂. Su potencial químico se determina desde el cálculo de la energía total de SnO₂.

Es posible considerar incluida la fase gaseosa sobre la superficie de la partícula, a partir de la adecuación del potencial químico del átomo de oxígeno [114, 115]. La dependencia con la temperatura del potencial químico del oxígeno se obtiene de datos experimentales, de las tablas termodinámicas [143].

La dependencia del potencial químico del oxígeno con la temperatura y presión se escribe:

$$\begin{aligned}\mu_{O_2} &= \mu_{O_2,gas}^o + kT \ln P_{O_2}/P_{O_2}^o \\ &= (\mu_{SnO_2,bulk}^o - \mu_{Sn,bulk}^o - \Delta H_{f,bulk}^o) + kT \ln P_{O_2}\end{aligned}\quad (5.1)$$

Donde el superíndice *o* indica el estado estandard de cada cantidad. P⁰ es la presión atmosférica, ecuación 5.1.

Como en el trabajo de Bergmayer [114], consideramos que PV y TS son similares para las distintas terminaciones. Entonces solo se compararan, la contribución de la energía interna a la energía de formación de las nanopartículas ligeramente reducidas con las estequiométricas, a iguales tamaños. La energía interna *U* es aproximada

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

a la energía total de la nanopartículas, puesto que los núcleos cristalinos tienen una contribución similar al cristal. Las diferencias de energías entre ellos provienen de las modificaciones introducidas por las capas distorsionadas. Estas pueden asimilarse entonces, a las energías superficiales obtenidas del cálculo del estado fundamental de las nanopartículas. Esto supone la preservación de la densidad fonónica del cristal. Entonces, en la nanoescala, la capa superficial y su composición no deberían modificar el espectro clásico infrarrojo o Raman de la fase rutilo. Si podrían adicionar nuevos modos asociados a esas capas [122] como es observado experimentalmente.

5.2.2 Energías de Formación y Superficiales

La estabilidad relativa de las nanopartículas, se determinó mediante el cálculo de las energías de formación y con ellas la estabilidad relativa, según fuera descrito en la sección métodos. En primer término se consideró la partícula libre del entorno. En este caso, la presión parcial de oxígeno y la temperatura son nulas y se considera que los potenciales químicos son los mismos para las partículas reducidas oxidadas y estequiométricas. Luego, se ha mostrado en cálculos de películas delgadas [114, 115], que diferentes presiones parciales de oxígeno pueden modificar la estabilidad relativa. Se determinó la energía de formación de las nanopartículas de SnO_2 aisladas a una dada temperatura y variando la presión parcial de oxígeno.

Incluir el efecto de la presión parcial de oxígeno y la temperatura sobre las partículas reducidas y con excesos de oxígenos requiere modificar el potencial químico como fuera detallado anteriormente en la sección métodos.

En la tabla 5.4 se muestran las energías superficiales calculadas de superficies estequiométricas de distinto índice según aproximaciones distintas e incluidas las obtenidas en este trabajo.

En la figura 5.3 se muestran las energías superficiales calculadas para nanopartículas entre 3.2-3.4 nm. En ella se distinguen las partículas estequiométricas (2.0) de las reducidas (1.88) y de las con exceso de oxígeno (2.4). Los gráficos tienen fijada la temperatura en los valores indicados.

En la figura 5.3 se ilustra la dependencia de la energía superficial de nanopartículas de SnO_2 reducidas, estequiométricas y con exceso de oxígeno, con la presión parcial de oxígeno y la temperatura, de un modo similar al propuesto por Xu et al [115] en

5.2 Método computacional

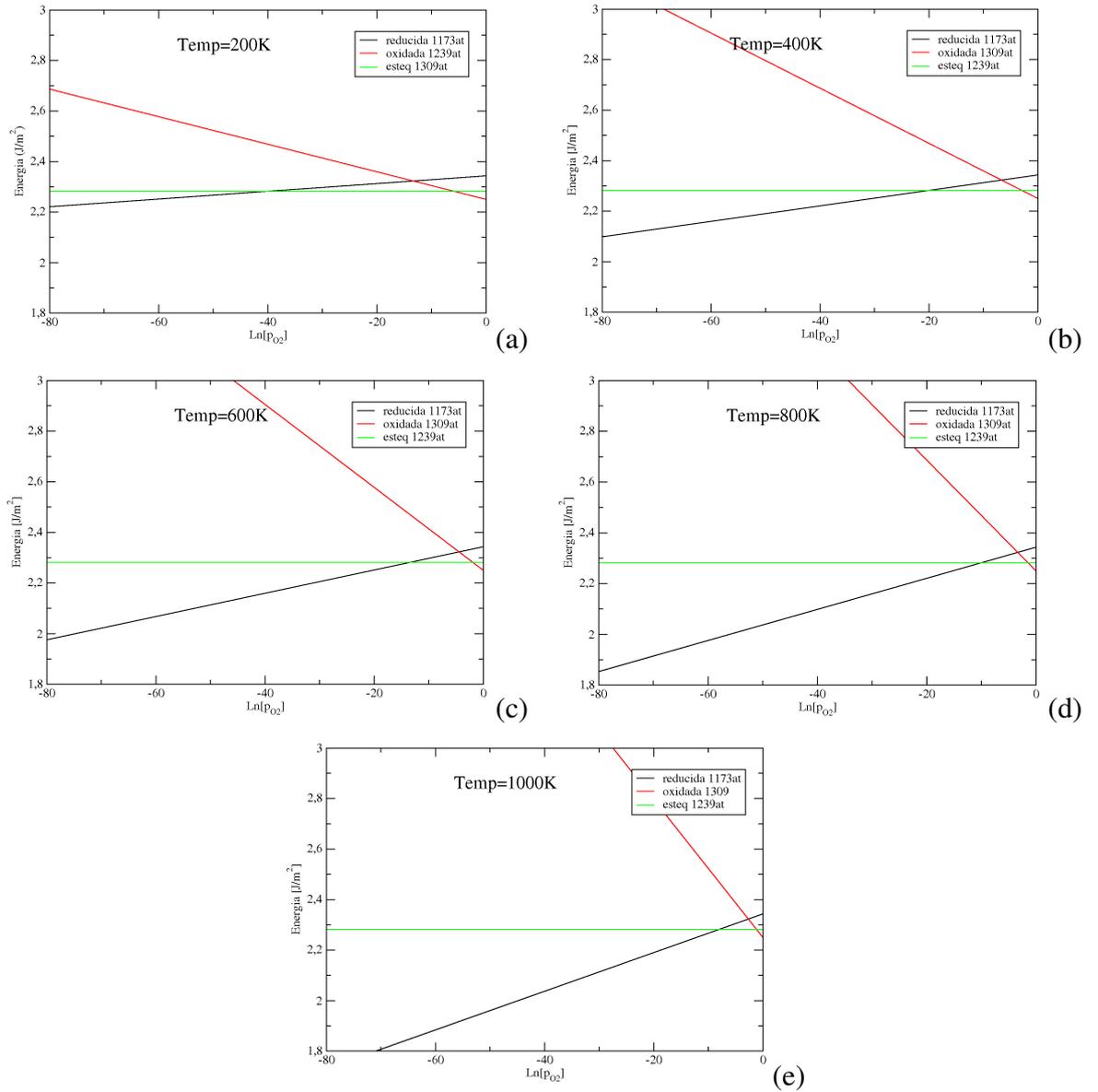


Figura 5.3: Energía superficial en función de la presión parcial de oxígeno a (a) 200K, (b) 400K, (c) 600K, (d)800K, (e) 1000K y para distintas concentraciones de oxígeno en la superficie.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

Tabla 5.4: Parámetros obtenidos en el estudio de nanopartículas cuasiesféricas. N_i corresponde al número de átomos de la especie i en la partícula. E_f está en unidades de mJ/m^2

N_{tot}	N_{Sn}	N_O	E_f	n	Tamaño [nm]
777	261	516	2301.8780	1.98	2.62
810	270	540	2217.6073	2	2.66
949	321	628	2320.5011	1.96	2.81
984	328	656	2375.3529	2	2.83
1173	405	768	2338.9335	1.90	3.03
1239	413	826	2281.7912	2	3.06
1309	385	924	2264.5926	2.4	3.03

el análisis de superficies de SnO_2 de distintos índices. La información de la energía de superficial, su dependencia con la temperatura y la presión parcial de oxígeno para cada una de las concentraciones de oxígeno pueden centralizarse en un diagrama de estabilidades relativas según regiones T-P.

En ella se muestran y en sentido creciente de las energías hacia el vértice superior izquierdo, las regiones según las estequiometrías de las nanopartículas de tamaño próximo a 3.4 nm. Puede observarse que a bajas presiones y temperaturas, son más probables las reducidas. Las estequimétricas se hallan en una región media de aquella donde pueden hallarse las reducidas de 1.88.

Si se analiza en el entorno de la temperatura de operación 600K, se pueden notar las diferencias notables que tendrían si se comparasen con superficies del material cristalino (Xu[115]).

5.2.3 Estructura de la Nanopartícula y Contribuciones a la DOS del Núcleo Cristalino y Capa Distorsionada

Los desplazamientos atómicos resultantes de la reconstrucción y estabilización de la partícula, fueron analizados según capas de distinto radio para todos los tamaños y según las concentraciones. Aplicando el criterio de desplazamientos máximos admi-

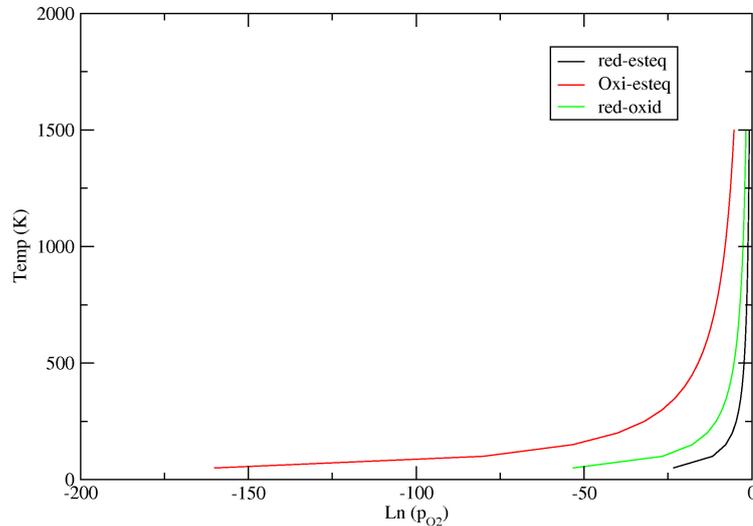


Figura 5.4: Dependencia con la presión parcial de oxígeno y temperatura de la energía superficial de nanopartículas de SnO₂ reducidas, estequiométricas y con exceso de oxígenos.

bles, se hallaron los tamaños del núcleo cristalino ver figura 5.6. En general se halla que en el plano xy los desplazamientos de oxígenos son más pronunciados que los de estaños pero en la dirección z , todos son muchos menores (ver figura 5.7). En todos los casos su valor disminuye a medida que el tamaño del grano aumenta. Para reconocer el tamaño del núcleo cristalino de la nanopartícula se estudiaron los desplazamientos atómicos respecto al centro de la nanopartícula encontrados como la diferencia entre las posiciones de los átomos de la nanopartícula antes y después de la relajación según el tamaño creciente del grano. Los átomos con desplazamientos menores cercanos a 0,1 Ang se consideran como parte del núcleo cristalino. Esto corresponde a las fluctuaciones de los desplazamientos promedio de átomos de oxígeno en SnO₂ a temperaturas de 700 C y C 1200, respectivamente.

Se halla en general que la subred Sn actúa como un esqueleto firme independiente de la estequiometría y son los átomos de oxígeno los que realmente se acomodan principalmente en la superficie como fuera hallado en un temprano trabajo por A. Mazzone.[121] [120]. Fig 2,3,4,8,9,10.

Para asegurarse que es correcto, el criterio de desplazamiento atómico medio entre

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

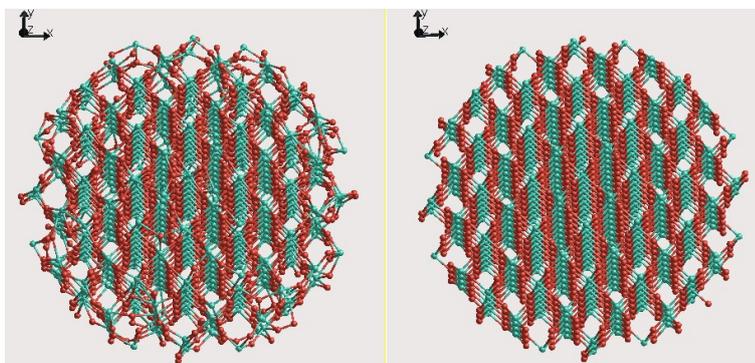


Figura 5.5: Imágen Estequiométrica 3.2 nm

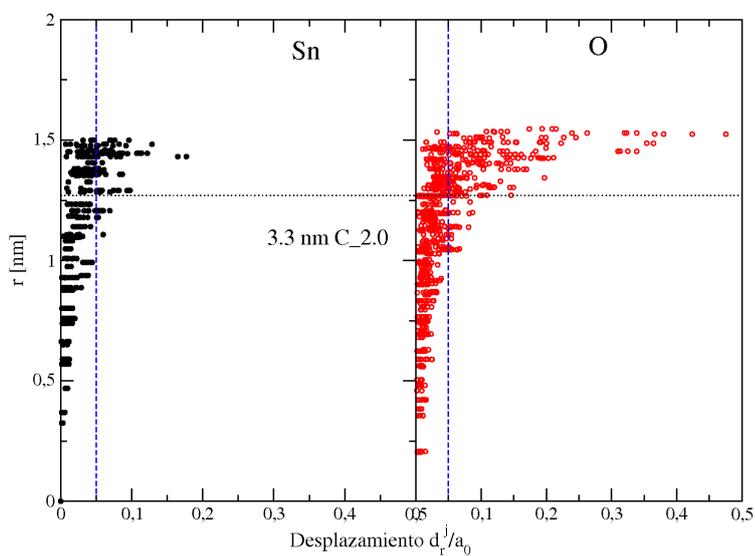


Figura 5.6: Desplazamientos Nanopartícula 3.3 nm

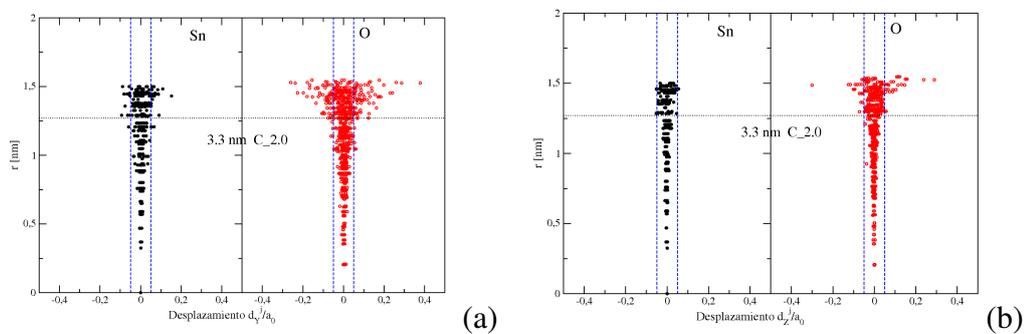


Figura 5.7: Nanopartícula 3.3 nm: (a) Desplazamientos en el eje Y, (b) Desplazamientos en el eje Z

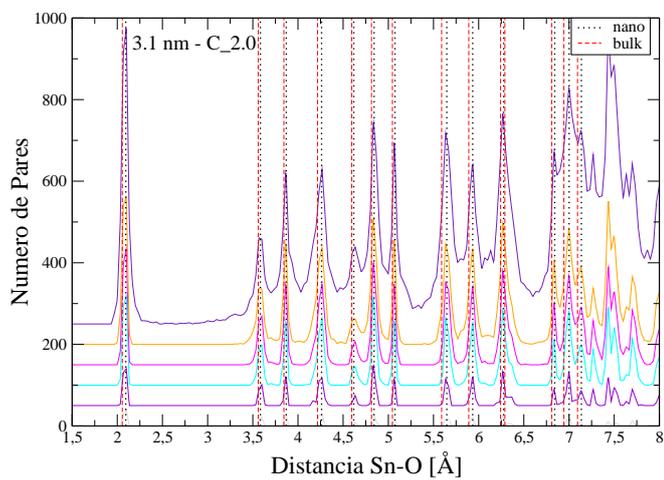


Figura 5.8: Distancia pares de Sn-O según radios de corte en la nanopartícula 3.3 nm

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

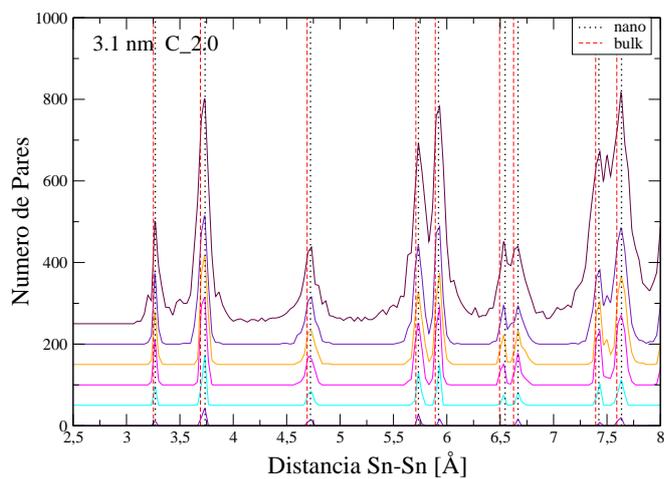


Figura 5.9: Distancia pares de Sn-Sn según radios de corte en la nanopartícula 3.3 nm

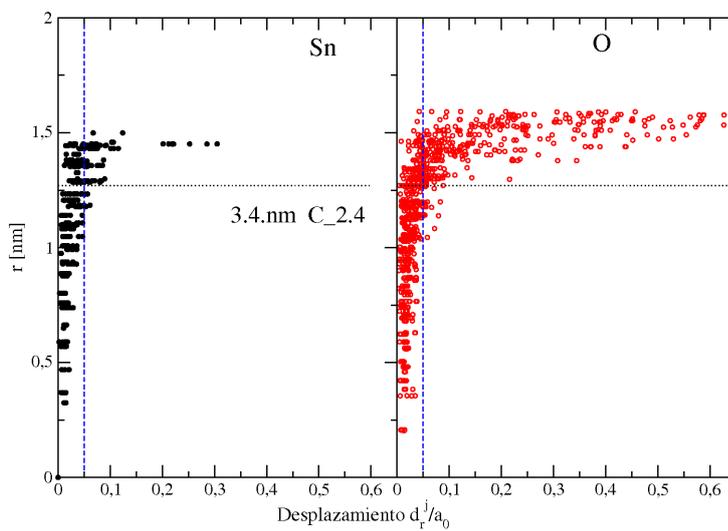


Figura 5.10: Desplazamientos Nanopartícula 3.4 nm

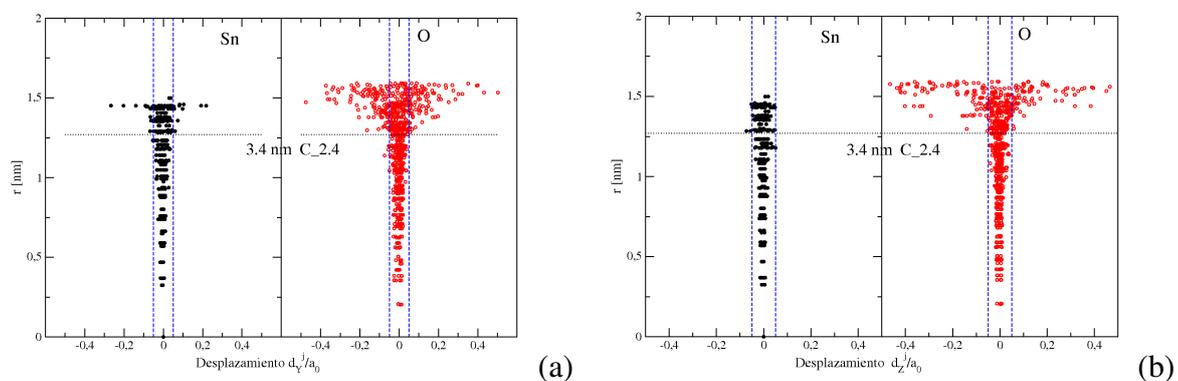


Figura 5.11: Nanopartícula 3.4 nm: (a)Desplazamientos en el eje Y; (b) Desplazamientos en el eje Z

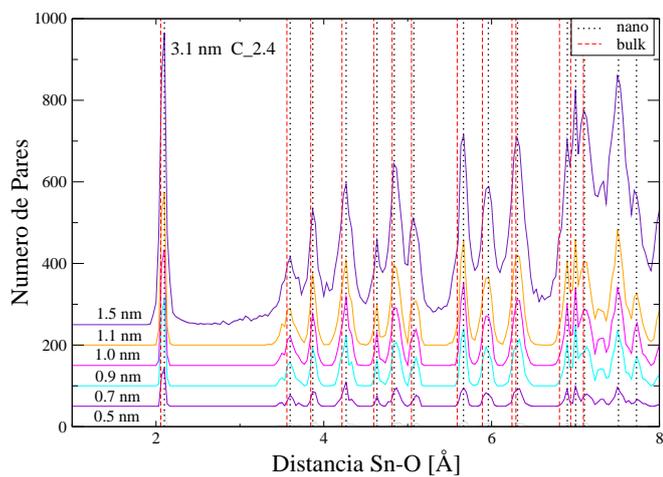


Figura 5.12: Distancia pares de Sn-O según radios de corte en la nanopartícula 3.4 nm

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

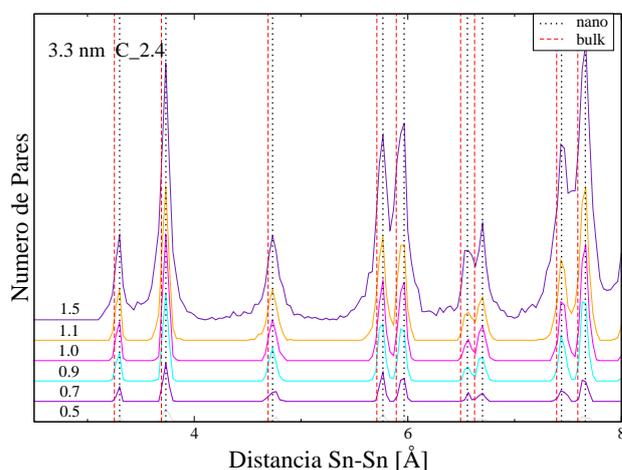


Figura 5.13: Distancia pares de Sn-Sn según radios de corte en la nanopartícula 3.4 nm

0.05 y 0.1 Å, que se utiliza para definir el tamaño del núcleo cristalino, en cada una de las nanopartículas, se analizaron también, la densidad de estados electrónicos procedentes de átomos del interior del core de la NP. Estos se compararon con la densidad de estados electrónicos del bulk. La densidad acumulada de estados electrónicos, en capas concéntricas, se analizó para la forma cuasi-esférica, para la estequiométrica y aquella con exceso de oxígenos (figuras 5.14(a)(b)). En ella se discriminan las contribuciones de átomos según su ubicación concéntrica y para algunos radios que pertenecen al core cristalino, tratando el problema como en el trabajo Williamson et al [102], con el fin de distinguir estados introducidos por los átomos externos de la nanopartícula.

Se encuentra que las densidades de estados electrónicos reflejan la densidad de estado del cristal para los radios del núcleo cuyos desplazamientos medios es menor o igual a 0.5 nm en acuerdo con el criterio estructural. Para reconocer la fase tetragonal en el núcleo cristalino de las nanopartículas relajadas, se hace necesario, aplicar un refinamiento a la función distribución de distancias atómicas de a pares. La relación c/a efectiva, se halla como referencia, de la distancia de los átomos primeros y segundos vecinos de la subred de Sn-Sn. Para estimar el desplazamiento relativo d_z de los oxígenos, se analiza la función distribución de las distancias Sn-O

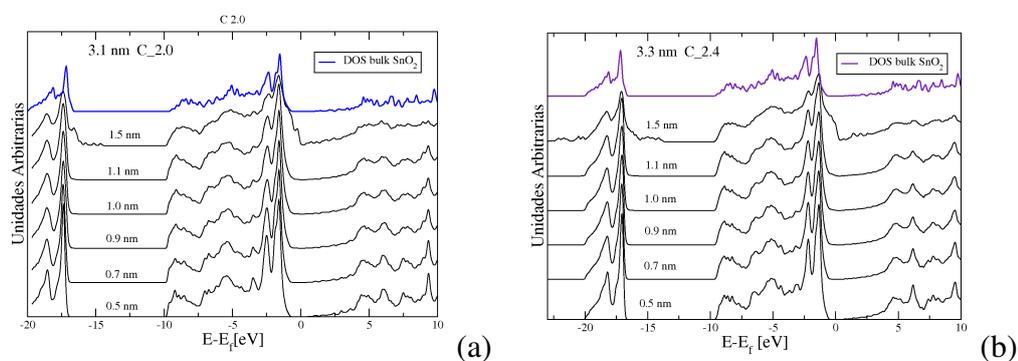


Figura 5.14: Densidades de estado según radios de corte en la nanopartícula (a) Estequiométrica y (b) Oxidada.

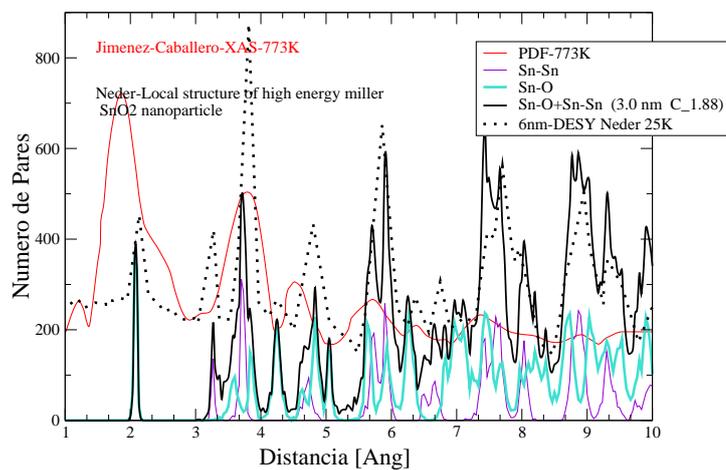


Figura 5.15: Función de distribución de distancia átomicas de a pares para la nanopartícula 3.2 nm reducida

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

En la figura, se observa desplazamiento admisible en cual se consideran que los átomos ocupan sus posiciones cristalina (ver SnO_2). El tamaño del radio del núcleo cristalino se determina según el radio en el cual los átomos desplazados satisfacen esta condición, quedando así también caracterizado el espesor de la capa distorsionada.

Si se comparan los desplazamientos de las capas externas con resultados provenientes de cálculos teóricos en películas delgadas [112] hay un acuerdo en que los átomos superficiales de O presentan mayor desplazamiento respecto a los metálicos en todos casos. Se encuentra en este trabajo, que el espesor del núcleo cristalino aumenta con el tamaño de la nanopartícula. El espesor de la capa amorfa permanece constante.

Al comparar a igual tamaño y con estequiometría ideal y ligeramente reducida, se halla:

Se analizó el volumen de la nanopartícula antes y después de la relajación de manera de tener otra caracterización de la nanopartícula cuando esta se presenta ligeramente reducida respecto a la estequiométrica y a la que tienen un exceso de oxígenos en la superficie. La contracción en el volumen puede ser un efecto del tamaño más que de la estequiometría según se observa en los cambios próximos tanto en la estequiométrica como en la reducida en tamaños 3.2 nm.

Sí se hallan diferencias en las más pequeñas, donde el efecto de la estequiometría ideal favorece la contracción para un tamaño de 2.8 nm (2.8 respecto a las reducidas 1.6 %). Para tamaños mayores o iguales a 3 nm se halla una ligera dilatación que no supera el 1.2 % y disminuye al aumentar el tamaño. Es interesante notar, que a los 3 nm el volumen es prácticamente el volumen de cristal (0.5 %).

En general, cuando aumenta el tamaño de las nanopartículas, el tamaño del núcleo cristalino también aumenta y disminuye el de la capa desordenada. Pero lo que se revela en este trabajo es que al alcanzar tamaños de partículas de 3.2 nm el espesor de la capa desordenada se reduce a 0.25 nm y se estabiliza en 0.2 nm para tamaños de 3.3 y 3.4 nm. En la superficie desordenada, que como se determino anteriormente incluye algunas capas atómicas, las imperfecciones modifican la simetría. Esto impide en este espesor, que las posiciones atómicas estén correlacionadas como se requiere en un experimento de XRD, cuando se emplea para discernir la cristalinidad del nanograno.

Para predecir teóricamente el tamaño mínimo donde sería distinguible la estructura rutilo por XRD, debemos comparar el volumen del núcleo cristalino responsable de la dispersión coherente respecto al volumen de la capa distorsionada de donde proviene

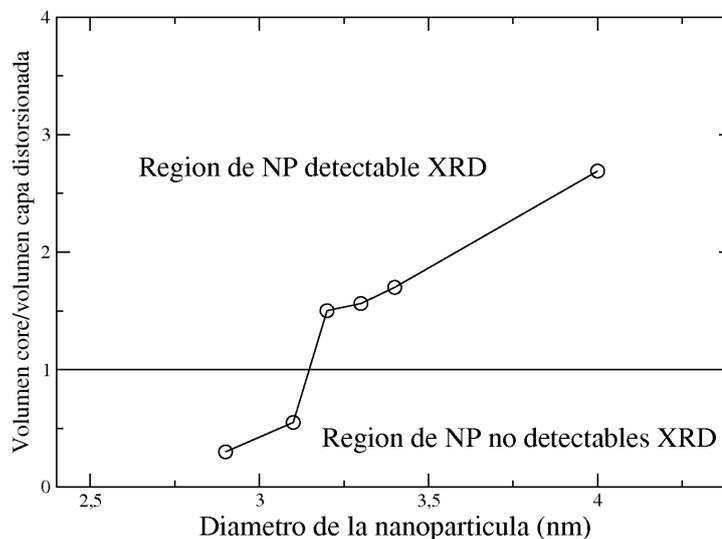


Figura 5.16: Relación entre el volumen del núcleo cristalino respecto al volumen de la capa distorsionada según el tamaño de la nanopartícula

la dispersión incoherente. Esto se realiza para cada uno de los tamaños como se hizo para el caso de nanopartículas de ZrO_2 4. Un cálculo simple de estos volúmenes para la nanopartícula esférica revela que tamaños mayores a 3.2 nm serían suficientes para ser distinguibles por XRD. En estos tamaños, en partículas aisladas y libres de tensiones, el volumen del núcleo cristalino es un 50 % mayor al volumen de la capa distorsionada. Este resultado está en excelente acuerdo con el tamaño de nanopartícula mínimo que se reporta en la literatura[122].

Un criterio de estabilización en la dependencia del área de superficie específica (SSA) en función del tamaño, fue aplicado tempranamente por Garvie [87] para explicar la estabilidad en condiciones normales, de la nanopartícula de ZrO_2 en la fase tetragonal de alta temperatura y puede ser aplicado. Para ello es necesario hallar la SSA antes y después de la relajación para las nanopartículas según su estequiometría. Los valores determinados soportan la idea de que a los 3 nm la SSA se encuentra en región donde el cambio es drástico.

5.2.4 Distribuciones de la Carga de Mulliken en el Núcleo Cristalino y en la Capa Distorsionada de Nanopartículas de SnO_2 . Dependencia con la Estequiometría

Se estudiaron en partículas relajadas y con distintas concentraciones de las especies atómicas en la superficie, las distribuciones de cargas en toda la partícula y el efecto de las especies sobre la densidad parcial de estados. En general, la región denominada núcleo cristalino, presenta una distribución de carga constante que no depende de la especie predominante en la superficie. Es en la capa distorsionada y en la cascara superficial donde el comportamiento electrónico se diferencia notablemente.

En las figuras 5.17(a)–(c), se muestran las distribuciones de carga para la partícula (a) ligeramente reducida, (b) estequiométrica y (c) con exceso de oxígenos.

Considerando la carga sobre los átomos, obtenidas a partir de las poblaciones de Mulliken de cada uno de los átomos de la nanopartícula, se obtuvieron las diferencias de carga de cada átomo respecto al valor que tendría el mismo en el cristal SnO_2 . Esta diferencia se representa en la figuras mencionadas, para la posición de cada átomo respecto al centro de la nanopartícula. Las cargas se encuentran en unidades de e^- y la distancia al centro r en Å respectivamente.

5.2.4.1 Partícula Reducida ($n = 1,89$): 3.1 nm o 1173 Átomos

Se encuentra como en todas las otras nanopartículas que no hay una transferencia neta de carga en la región del núcleo cristalino. Al aproximarnos a la corteza, y ya dentro de ella, se observa una transferencia de carga desde los oxígenos a los estaños, que aumenta al aproximarnos a la superficie límite. La pérdida de carga en los oxígenos es mucho menor que la adquirida por los estaños. Una acumulación de carga neta muy marcada, se establece en la superficie límite con un ancho aproximado de una capa atómica (ver figura 5.17(a)). Esto genera una doble capa eléctrica (de iones positivos en el interior y negativos en el exterior) que genera un momento dipolar apuntando hacia afuera de la NP provocando un corrimiento hacia abajo de los estados electrónicos de los Sn que contribuye a la banda de valencia.

Si se observa la densidad de estados parcial de los átomos de Sn localizados en la región de núcleo cristalino, se nota que son bastante similares sobre todo en la zona

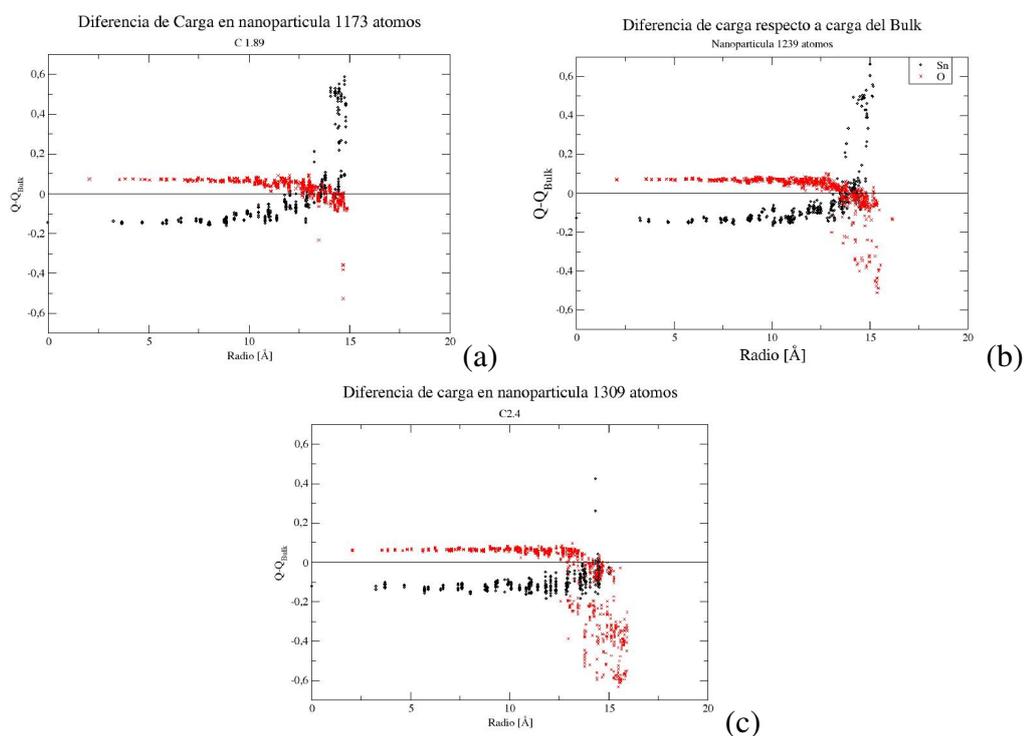


Figura 5.17: Variación de la población de Mulliken de átomos de O y Sn respecto a sus valores en el cristal. (a) Nanopartícula reducida ($n=1.89$) de 11773 átomos, (b) Nanopartícula Estequiométrica ($n=2$) de 1239 átomos y (c) Nanopartícula oxidada ($n=2.4$) de 1309 átomos.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

profunda, de -21 a -17 eV, como en la superior, de -10 a -2.5 eV, o banda de valencia superior (el nivel de Fermi esta a 0 eV).

Si analizamos la contribución de los átomos de Sn localizados en la capa sub-superficial (segunda capa en la figura 5.18(a)) se observan características similares a los átomos del interior. Para el caso de átomos localizados en la superficie límite, (Sn_8 y Sn_{1173} de la figura 5.18(a)) se observan contribuciones puntuales a la PDOS en el rango -15 eV a -22 eV, que se agregan lateralmente a la banda de valencia inferior (-17 a -21eV). Estos picos provendrían de la contribución al sitio de los Sn de estados electrónicos $2s$ del oxígeno cuyo número de coordinación es menor al del cristal. En la PDOS de los átomos de oxígeno (figura 5.18(b)), la diferencia entre la PDOS de los oxígenos respecto de los Sn, es mucho mas pronunciada. Los átomos externos de O (etiquetados como O_{1169} y O_{18}), introducen un par de picos cercanos al nivel de Fermi, (uno de ellos, del O_{18} , coincidiendo con E_f) y otros picos localizados en -15, -21 eV (O_{18}) y -15, -22 eV (O_{1169}).

Esta contribución no se presenta en los Oxígenos sub-superficiales (O_{ss}) ni en los internos(O_{int}), pero cabe destacar que en los O_{ss} aparecen dos contribuciones localizadas a -1 eV del nivel de Fermi. Esta contribución desaparece para los O_{int} .

En conclusión, en la partícula reducida estudiada, la E_f esta dominada por estados que provienen de los átomos de O_{sup} . Se hace notar que la PDOS descrita se hace sobre átomos elegidos en una linea paralela al eje Z, y que barre la totalidad de la partícula.

5.2.4.2 Partícula Estequiométrica ($n = 2$): 3.3 nm o 1239 Atomos

La distribución de carga en el núcleo cristalino es próxima a la partícula reducida. En la corteza distorsionada se observa una mayor transferencia de carga de los Oxígenos mas externos a los Sn, en una extensión de 2.5 Å. El análisis de las poblaciones de Mulliken de ambas especies atómicas muestran que los átomos dentro de una sub-capa con espesor del orden de aproximadamente 2.5 Å, las cargas de Sn sufren un incremento de e^- , mientras que los átomos de oxígeno pierden electrones. Este equilibrio de redistribuciones de electrones en átomos de distinta especie daría como consecuencia una atenuación del efecto de transferencia de carga visto en el caso de la sección 5.2.4.1 (nanopartícula de 1173 átomos) lo que daría una despolarización o neutralización de la doble capa eléctrica y la consiguiente disminución de la llamada *curvatura de bandas* usada en la literatura.

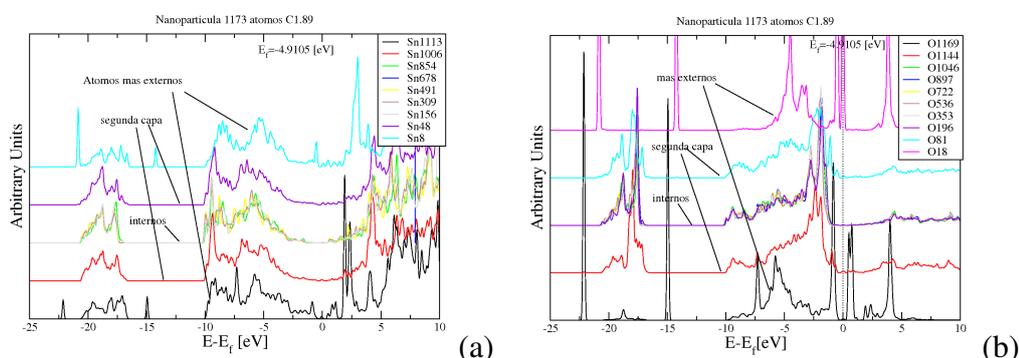


Figura 5.18: Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1173 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z . (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno.

Este efecto se puede verificar en las PDOS de los átomos de oxígeno, los cuales no sufren mayor alteración al pasar de la capa superficial, a los átomos del interior de la nanopartícula (ver figura 5.19(a)) correspondiente a las $PDOS_{oxigenos}$ de la nanopartícula de 1239 átomos. En la figura 5.19(b), se puede ver las $PDOS_{Sn}$ y en particular se verifica que los átomos más externos (Sn_{20} y Sn_{1196}) se diferencian de los átomos de Sn del interior, en la aparición de picos de estados electrónicos localizados en la banda de valencia a -1 eV de la E_f . Esta banda se ve ligeramente ensanchada y con un centro de gravedad ligeramente desplazado hacia niveles superiores. La integración de la PDOS hasta el nivel de Fermi E_f da la carga total del átomo, en este caso supera el valor del cristal, por tanto existiría un aumento de la carga de estos Sn superficiales.

En la banda de estados electrónicos desocupados, se puede verificar así mismo otro par de picos localizados en +3.5, +4 eV. Los átomos internos de Sn no muestran aporte a la DOS en la E_f , ni de estados en la zona de la banda prohibida de energía.

5.2.4.3 Partícula con Exceso de Oxígenos ($n = 2,4$): 3.4 nm o 1309 Átomos

La región del núcleo cristalino presenta una distribución de carga parecida a las partículas discutidas anteriormente (figura 5.17(c)). En la corteza distorsionada es donde encontramos un comportamiento diferente. Al analizar la diferencia de carga de los átomos localizados dentro de la corteza, se aprecia un cambio en la carga de los átomos

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

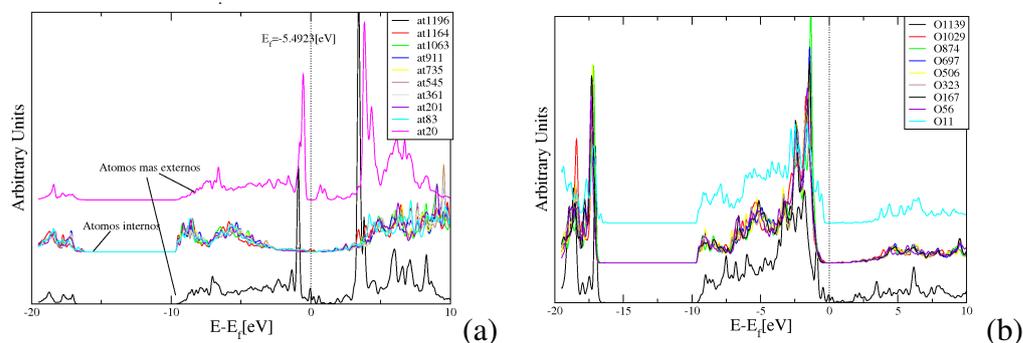


Figura 5.19: Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1239 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z . (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno.

de O. Dentro de una capa sub-superficial de 5 \AA , y desde afuera hacia adentro de la NP, los Oxígenos pierden parte de su carga, hasta casi alcanzar, en un buen número de ellos (los más superficiales), la neutralidad (compensación de carga). Esto sugiere que en la superficie se tienen Oxígenos con características del tipo atómico o molecular en estado neutro (sin transferencia de carga).

Los átomos de Sn tienen variaciones suaves en su estado de carga respecto al valor del cristal, aun cuando están localizados en la región de la corteza distorsionada (si bien hay un par de átomos con $\delta Q=0.3$ y $\delta Q=0.5$, la mayoría no toma mas de $\delta Q=0.1 e^-$). También se puede notar en algunos Sn en la región de r entre 10 y 14 \AA , una ligera pérdida de carga electrónica, que no superaría los $\delta Q=0.05 e^-$.

En esta partícula, con exceso de oxígenos, la PDOS de los átomos de Sn del centro de la partícula, son idénticos entre sí, y no muestran, en la práctica, ninguna contribución con estados al nivel de Fermi. Se nota si, un ensanchamiento de la banda de valencia superior en el Sn_5 y Sn_{1048} , proveniente de la contribución de los electrones perdidos por oxígenos vecinos.

En estos átomos superficiales (Sn_5 y Sn_{1048}) es de notar asimismo la aparición de un par de picos adicionales localizados en la zona de -15 eV y otros a $+1.5 \text{ eV}$, ya en la banda de conducción. El análisis de las PDOS de los Oxígenos, muestra que los O_{sup} (O_{1100} , O_{1168}) contribuyen con estados localizados a -22 y -15 eV (electrones $2s$

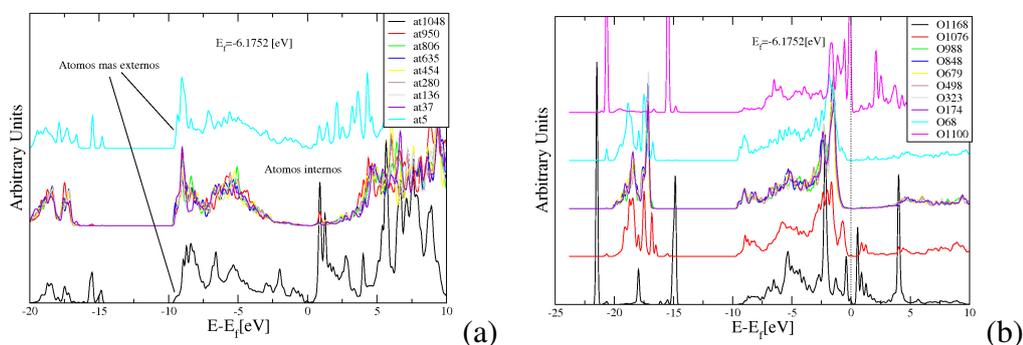


Figura 5.20: Densidades de estados proyectadas en sitios atómicos (nanopartícula 1309 átomos), para átomos ubicados en la proximidad del eje que atraviesa la nanopartícula en la dirección z . (a) Densidades de los átomos metálicos y (b) densidades de los átomos de oxígeno.

del O) y en el nivel de Fermi (O_{1100}) así como estados en las cercanías de E_f (O_{1168}). Asimismo los O_{ss} (O_{68} y O_{1076}) muestran estados colocados ligeramente por debajo de la E_f y picos laterales a la región inferior de la banda de valencia, localizada entre -20 y -17 eV. Aquí, la E_f estaría fijada por los átomos de Oxígenos localizados en la región superficial, quienes muestran (ver PDOS del O_{1100} figura 5.20(b)) un corrimiento de la banda de valencia superior a zonas de mayor energía.

En la figura se muestran las diferencias de carga en una representación 3D. Los cambios en la densidad de carga sobre los vectores se indican con un vector cuyo módulo indica la cantidad de carga variada y el sentido a la derecha el incremento y a la izquierda la disminución respecto a la carga del bulk. Si bien la especie oxígeno negativa es hallada en los átomos de oxígeno del núcleo cristalino de todas las nanopartículas, solo en la partícula reducida puede encontrarse también en la superficie.

5.2.5 Módulo de elasticidad y vibraciones según modos esferoidales de las nanopartículas

Finalmente, en el marco del modelo del fonón congelado. Si se conocen las fuerzas interatómicas en un cálculo ab-initio, es posible determinar la matriz dinámica del cristal y, en base a la simetría del mismo, se hallan las energías para cada modo q (relaciones de dispersión) y los autovectores o desplazamientos.

5. NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

En esta aproximación se realiza el cálculo de la energía total del cristal como función de las coordenadas atómicas. Para el análisis de los diferentes modos de oscilación, en la aproximación armónica, se parte de la condición de que los modos normales están desacoplados. Se sigue la prescripción que se describe detalladamente en el Apéndice A. Se determinaron las frecuencias del modo fundamental “respiración” (modo de baja frecuencia en nanopartículas). Para ello se realizaron deformaciones sobre los átomos pertenecientes a la nanopartícula, según el autovector del modo correspondiente. El modo en estudio es una deformación radial. Se determinó la energía correspondiente a cada deformación y con la aproximación armónica se determinó la frecuencia del fonón en el modo esférico + baja frecuencia para cada una de las nanopartículas estudiadas.

Tabla 5.5: Tablas de frecuencias de nanopartículas de SnO_2 para diferentes concentraciones y tamaños

	N_{tot}	$1/\text{Diam}[\text{nm}^{-1}]$	Frec $[\text{cm}^{-1}]$
Exp.[122]	–	0.103	16
	–	0.148	21
	–	0.198	33
	–	0.224	44
	–	0.289	59
SIESTA	1173	0.330	73.503
	1239	0.326	73.474
	1309	0.329	74.281
Lamb[144]	–	1.000	239.601
	–	0.667	159.734
	–	0.500	119.801
	–	0.455	108.910

Los resultados muestran para nanopartículas aisladas y libres de strain de 3.2 nm una $f \approx 72 \text{ cm}^{-1}$. Las medidas experimentales en nanopulvos de 3.5 nm hallan 59 cm^{-1} .

5.2 Método computacional

Si se ajusta las frecuencias en función del tamaño del grano hallamos que el valor medido cae dentro de la curva teórica. Con ello mostramos que efectivamente el criterio presentado por A. Dieguez también aplicado por M. Ivanda et al [145] acerca de que las medidas Raman en la región de baja frecuencia pueden ser empleadas para caracterizar el tamaño medio de nanopulvos, debajo de los 7 nm, sería correcto y de gran aplicación.

*El éxito es aprender a ir de fracaso
en fracaso sin desesperarse.*

Winston Churchill

CAPITULO

6

Conclusiones

6.1 Propiedades Elásticas de los óxidos del grupo IV: TiO₂, ZrO₂ y HfO₂

Se ha estudiado la fase más dura (cotunnite) de los óxidos del grupo IV-B TiO₂, ZrO₂ y HfO₂. Luego de que las posiciones atómicas y los parámetros de los ejes del cristal han sido completamente relajados mediante métodos de primeros principios con el código SIESTA, el tensor de tensiones es calculado para el conjunto de deformaciones prescritas. Entonces las componentes del tensor de constantes elásticas es determinado. La mayoría de los casos fué estudiado mediante las aproximaciones LDA y GGA-PBE. A nuestro conocimiento, no hay datos experimentales previos relacionados a las mediciones de las nueve constantes elásticas C_{ij} de la estructura Pnma. Por lo tanto, los valores aquí calculados son una predicción. También se mostraron cálculos de las constantes elásticas con el paquete NFP-LMTO y la aproximación LDA dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Las propiedades estructurales y elásticas de TiO₂ calculadas con este método *all-electron* está en buen acuerdo con los obtenidos con el código SIESTA, basado en pseudopotenciales. Las constantes elásticas en policristales, como el módulo de Young E, el coeficiente de Poisson ν y

6. CONCLUSIONES

el módulo de compresibilidad B_0 , fueron también estimados. Se ha encontrado en todos los materiales que las constantes elásticas calculadas con LDA son muy altas, los módulos de Young son mayores que 00 GPa y el coeficiente de Poisson se encuentran en el rango 0.27 y 0.30. Este hecho sugiere que las propiedades mecánicas de esos óxidos, en la estructura cotunnite, poseen un comportamiento intermedio entre rigidez y ductilidad. Esas propiedades mecánicas son similares, por ejemplo, al tungsteno cúbico, el cual muestra similares constantes elásticas y coeficientes de Poisson a los óxidos estudiados aquí. Por lo tanto el alto coeficiente de compresibilidad B_0 junto con un alto módulo de corte G_0 puede sugerir la posible utilización de esos compuestos como materiales estructurales como así también dieléctricos.

El uso de pseudopotenciales y la aproximación LDA, en los tres compuestos, ligeramente subestima los parámetros de la red, pero dan un B_0 en razonable acuerdo con los datos experimentales disponibles. En el caso de ZrO_2 , el módulo de bulk promedio $B_0^{LDA}=320$ GPa, está entre los valores medidos de $B_0=278$ GPa y 332 GPa. En contraste a esta situación, los cálculos con GGA a $P=0$ GPa sobrestiman los parámetros de red pero subestiman tanto B_0 como G_0 e incrementan los valores de cociente B/G . Como consecuencia, los coeficientes de Poisson son mayores que 0.30. En este caso, los resultados teóricos predicen un material más dúctil que rígido. La subestimación de B_0 utilizando GGA es del orden de 80-100 GPa, con respecto a los cálculos con LDA y a los datos experimentales, pero las desviaciones pueden ser mayores a los 150 GPa con respecto a experimentos recientes a altas presiones en TiO_2 [54]. Además, los mapas de contorno de la densidad de carga muestran que la descripción hecha por GGA realza el carácter iónico de los enlaces metal-oxígeno de los compuestos estudiados. Es interesante notar que los valores promediados de B_0 en ambas aproximaciones LDA y GGA predicen que el material más rígido es el TiO_2 , seguido por el HfO_2 y ZrO_2 , los cuales coinciden con las evidencias experimentales.

Las anisotropías elásticas estimadas con LDA bajo presión hidrostática muestran que los ejes **a** y **c** son más rígidos que el eje **b** a razón de un 20 %. Este comportamiento está en acuerdo con mediciones recientes en ZrO_2 hechas por Ohtaka *et al* [59], donde el eje **b** es más dependiente de la presión que los ejes **a** y **c** respectivamente. Por lo tanto, el carácter iónico para planos perpendiculares al eje **b** es mayor que aquellos en las otras dos direcciones.

6.2 Anisotropías Elásticas del SnO₂ y TiO₂ en la Fase Rutilo y de ZrO₂ y HfO₂ en la Ortorrombica

Las propiedades termodinámicas como la temperatura de Debye son también predichas, y pueden ser consideradas de valor para futuras investigaciones en la estimación del calor específico y la amplitud de vibración atómica como una función de la temperatura. Sin embargo, nuevos experimentos en los cuales se intente determinar las constantes elásticas, velocidad de propagación del sonido, y temperatura de Debye para estos compuestos en la fase Pnma deben ser llevados a cabo.

6.2 Anisotropías Elásticas del SnO₂ y TiO₂ en la Fase Rutilo y de ZrO₂ y HfO₂ en la Ortorrombica

Se encontró que el efecto de la naturaleza de los átomos metálicos Sn y Ti en las propiedades elásticas no es substancialmente distinguido entre en la fase rutilo, excepto si se aplica una presión hidrostática al cristal. En este caso la anisotropía del SnO₂ es mantenida en la dirección [001] y se ve disminuida en un 16 % en la dirección [010]. En el caso de TiO₂ bajo una compresión efectiva de 7 GPa, se encuentra que la anisotropía se reduce en la dirección [100]. El carácter del enlace: iónico o covalente en las propiedades mecánicas y anisotrópicas en una fase ortorrómbica común en TiO₂, ZrO₂ y HfO₂, muestran una disminución de la anisotropía cuando el enlace es más iónico. El efecto de la presión en la anisotropía elástica de las cristalitas en la fase estabilizada cotunnite TiO₂ a 30 GPa es el de disminuir la anisotropía en las direcciones [100] y [010] y el de incrementar en un 24 % en la dirección [001] respecto de la muestra sin comprimir.

Finalmente, los patrones del módulo de Young direccional pueden contribuir a interpretar la deformación direccional que ocurre en un cristal, si tensiones residuales hidrostáticas estuvieran presentes.

6.3 Nanopartículas de ZrO₂

6.3.1 Estructura Electrónica

Partículas tetragonales de ZrO₂ con un tamaño de hasta 2.4 nm, con diferentes formas y terminaciones superficiales fueron estudiadas permitiendo las relajaciones

6. CONCLUSIONES

completas de posiciones atómicas. Su estabilidad estructural y la energía formación se determina como una función del tamaño y forma.

Cada partícula tiene una densidad de estados total (DOS) que proporciona información sobre el orden y la terminación superficial. Los tamaños cristalinos tetragonales de núcleo se determinaron mediante el estudio de la contribución de las DOS de átomos pertenecientes al radio interior de este núcleo.

La inspección de las relajaciones de partículas también muestran que las capas cerca de la superficie muestran desorden atómico. Este desorden depende de terminación superficial. Si la partícula es esférica, el desorden es alto. Este hecho se puede ver claramente también en las DOS de las partículas. Las partículas facetadas, con una composición casi estequiométrica, muestran sus DOS similares a las del cristal. Se encuentra un salto de energías prohibida, con una menor magnitud que el valor encontrado en el cristal. Si por alguna razón la estequiometría es alterada, nuevos estados aparecen en la región prohibida. Estos estados provienen principalmente de los orbitales $d(\text{Zr})$ y $p(\text{O})$.

En la partícula esférica con 405 átomos, se encontró que la región del núcleo con la estructura cristalina tetragonal tiene aproximadamente 0.5 nm de radio mientras que se encuentra una capa muy desordenada con espesor del mismo orden. Sin embargo, en el caso de las facetadas de 509 átomos, el núcleo cristalino de radio r_c aumenta a 0.75 nm mientras que la capa desordenada disminuye a un ancho $w = 0.425$ nm. Este ejemplo muestra un comportamiento observado en todas las partículas: las amorfizaciónes en partículas facetadas son menores que en las de formas esféricas.

En la mayoría de los casos se encontró que cada nanopartícula experimenta una contracción de volumen y suavizado de superficie. Esto refleja la existencia de tensiones superficiales. Debido a la diferente orientación y la no uniformidad de las superficies en distintos puntos de las partículas, la tensión total en el interior será no hidrostática por lo tanto se observan cambios de forma en la nanopartícula. Se sugiere que este efecto será menor a mayor tamaño. En los tamaños aquí estudiados dichos efectos son muy importantes.

La supresión del aumento de volumen asociado con la transformación martensítica tetragonal a monoclinica en ZrO_2 es debido a la tensión superficial. Por lo tanto, la capa desordenada que se encuentra en las nanopartículas aquí estudiadas puede ser

visto más como unas con un fase tetragonal altamente distorsionada más que con una fase monoclinica incipiente.

Para partículas muy pequeñas (tamaños de entre 100 y 300 átomos) hay fluctuaciones de la formación de nanopartículas de energías E_F , pero se estabiliza en tamaños entre 300 y 500 átomos. Estas fluctuaciones se deben principalmente al engrosamiento de la superficie y asimetrías que se encuentran en las partículas.

Las energías de formación predicen la estabilidad de las partículas facetadas, con energías alrededor de 1800 mJ/m^2 , 600 mJ/m^2 debajo de nanopartículas esféricas. También este valor depende estrechamente de la estequiometría. La energía de formación aumenta significativamente cuando un exceso de unos pocos átomos de Zr se añaden a, por ejemplo, una partícula de 190 átomos facetadas. Así, las partículas con estequiometrías inferiores a 2 serían más difíciles de conseguir.

Se encontró que el diámetro de núcleo de 1 nm, mostrado en la sección 4.3.5 para partículas esféricas, usando los argumentos de estructura electrónica para definir la región del núcleo, coincide con las estimaciones que se muestran en la sección 4.4.2 utilizando argumentos de relajaciones de las posiciones atómicas. Así, nuestra idea de que la DOS puede ser utilizada para definir un tamaño de núcleo cristalino está en buen acuerdo con el análisis estructural de las posiciones atómicas, donde los valores de los radios son extraídos de análisis de los desplazamientos de posiciones atómicas.

6.3.2 Propiedades estructurales

Del análisis estructural realizado sobre nanopartículas de ZrO_2 en la fase tetragonal ($P4_2nmc$) con terminaciones esféricas y facetadas, se observa que es posible realizar una caracterización estructural de las mismas.

En ambos casos se encontró una región cuasi-cristalina denominada núcleo y una región en la cual los átomos se encuentran desordenados, respecto de las posiciones iniciales, denominada capa distorsionada. Se observa que en las partículas esféricas, esta última posee un espesor del orden de los 0.6 nm y el mismo permanece constante tanto con el tamaño de las partículas como con la morfología de las mismas. En esta región distorsionada es donde se encuentran las mayores diferencias respecto al las posiciones en el cristal, debido a la presencia de los enlaces sueltos presentes en las superficies. Con el estudio de la distancia a primeros y segundos vecinos por capas, es

6. CONCLUSIONES

posible volver a identificar la región del núcleo y la capa amorfa, además de permitir analizar el tipo de fase presente en la nanopartícula. En este caso se puede observar que las nanopartículas facetadas conservan sus rasgos de fase tetragonal, mientras que en las nanopartículas esféricas estos rasgos se encuentran enmascarados por el gran desorden presente, incluso en la región más cercana al centro de la nanopartícula. Este desorden estructural está de acuerdo con los valores de energía superficial encontrados para este tipo de nanopartícula, lo cual nos permite establecer que las nanopartículas facetadas, con estructura tetragonal serán más estables que aquellas del tipo esférico en el rango de tamaños de 1.4 a 2.4 nm, aquí estudiado.

6.4 Nanopartículas de SnO₂

Nanopartículas de SnO₂ han sido estudiadas y muestran que conservan la fase rutilo en un núcleo cristalino de tamaño significativo, sobre todo para tamaños de NP mayores a 3 nm. La capa desordenada superficial se reduce a 0.2 nm y no cambia desde tamaños a partir de NP de 3.1 nm. El análisis de cambios de poblaciones electrónicas de Mulliken en la superficies de las nanopartículas según la estequiometría, sugieren un comportamiento del tipo Sn⁺⁴O₂ con exceso de carga negativa en la superficie, como la fracción más estable en el caso de la partícula con exceso de oxígenos, respecto a la forma Sn⁺²O₂. Esto está en acuerdo con interpretaciones generalizadas y resultados experimentales hallados cuando se evacua el oxígeno gaseoso que se está agregando en la experimentación. [107]

Se halla que el potencial químico de las especies que participan en la estabilidad es afectado, además de la presión parcial de oxígeno (contenido de oxígeno) por la temperatura de la atmósfera circundante. Esto modifica la estabilidad relativa de manera consistente con lo que fue hallado en estudios de superficies estequiométricas y reducidas. Solo que en nuestro caso debido al dominio de la superficie sobre el volumen hay regiones de T y P donde se podrían superponer en energías la reducida con la estequiométrica. Si permanecen bien diferenciadas las nanopartículas con exceso de oxígenos. Todas ellas con energías más altas a las mencionadas. Se halló que la distribución de carga en el núcleo cristalino es próxima a la que se presentan en la partícula reducida en todos los casos. Al analizar en la corteza distorsionada es donde se nota una mayor transferencia de carga en la reducida, de los Oxígenos más exteriores a los Sn,

en una extensión de 2.5 Å. Los átomos dentro de una sub-capa con espesor del orden de aproximadamente 2.5 Å de Sn sufre un incremento de carga e⁻, mientras que los átomos de oxígeno pierden electrones. Este equilibrio de redistribuciones de electrones en átomos de distinta especie daría como consecuencia una atenuación del efecto de transferencia de carga visto en el caso de la sección anterior (partícula de 1173 átomos) lo que daría una depolarización o neutralización de la doble capa eléctrica y la consiguiente disminución de la llamada 'curvatura de bandas' usada en la literatura. Al analizar la diferencia de carga de los átomos localizados dentro de la corteza, para la nanopartícula con exceso de oxígenos 1302 átomos, se aprecia un cambio en la carga de los átomos de O. Dentro de una capa sub-superficial de 5 Å, y desde afuera hacia adentro de la NP, los Oxígenos pierden parte de su carga, hasta casi alcanzar, en un buen número de ellos (los más superficiales), la neutralidad (compensación de carga). Se ha caracterizado en la nanopartícula una propiedad elástica equivalente a un coeficiente de compresibilidad y su dependencia con el tamaño y terminación tienden asintóticamente al valor del cristal al superar los 3 nm. Finalmente se muestra que el modo de vibración de baja frecuencia correspondería a un modo de las nanopartículas como un todo, de tipo esférico. Como lo muestran los cálculos según el tamaño, podrían emplearse para clasificar el tamaño medio de las nanopartículas como ha sido sugerido en trabajos Dieguez et al [122] .[146].

Apéndices

*Para investigar la verdad es preciso
dudar, en cuanto sea posible, de to-
das las cosas.*

René Descartes

APENDICE



Frecuencias de Vibración en Nanopartículas

A.1 Cálculo de modo de vibración de baja frecuencia en nanopartícula.

Una aproximación en la predicción de la frecuencia fonónica consiste en partir de la definición del estado fundamental como una función de la amplitud del fonón. Un fonón es aquella vibración armónica de la red con frecuencia y vector de onda que satisface, en forma análoga a las funciones de ondas Bloch, las condiciones de continuidad de Born-von Karman. Estas vibraciones cuantizadas, imponen sobre las oscilaciones de los iones del cristal, un diagrama de desplazamiento definido, al cual de acuerdo al teorema de Born-Oppenheimer los electrones siguen adiabáticamente. Este último principio se sustenta en la gran diferencia de masas entre los electrones e iones.

Este concepto permite evaluar la frecuencia del fonón comparando la energía del cristal distorsionado con el mismo sin distorsionar. Esta aproximación constituye el método denominado del fonón congelado (“Frozen phonon”, FP).

A. FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN EN NANOPARTÍCULAS

Dado que la energía de los fonones son típicamente del orden de 10^{-4} a 10^{-5} de la energía total, es necesario la evaluación precisa de dicha cantidad.

Otra dificultad que presenta el método es que sólo para algunos pocos fonones el diagrama de desplazamientos es conocido antes de realizar un cálculo.

A.1.1 Determinación de las frecuencias fonónicas en puntos de alta simetría

Si se conocieran las fuerzas interatómicas en un cálculo ab-initio, sería posible determinar la matriz dinámica del cristal y, en base a la simetría del mismo, se hallarían las energías para cada modo q (relaciones de dispersión) y los autovectores o desplazamientos.

En esta aproximación se realiza el cálculo de la energía total del cristal como función de las coordenadas atómicas.

Para el análisis de los diferentes modos de oscilación, en la aproximación armónica, se parte de la condición de que los modos normales están desacoplados.

Consideremos un cristal con N átomos en el estado fundamental. En la aproximación clásica, se demuestra que las ecuaciones de Lagrange del sistema, se reducen mediante una transformación apropiada de las coordenadas generalizadas, a un conjunto de $3N-3$ ecuaciones desacopladas. Las nuevas coordenadas generalizadas se denominan normales. Con ayuda del teorema del virial, la energía total de cada modo, suma de los términos cinético y potencial, se expresa sólo en función de las coordenadas atómicas (desplazamientos u_{iq} respecto de la posición de equilibrio. Tomando un modo normal en particular, el incremento de energía respecto de la configuración de equilibrio en la aproximación armónica se expresa:

$$E_{tot}^{arm}(u) - E_{tot}(u=0) = \frac{1}{2} w_q^2 \sum_i m_i |\vec{u}_q^i|^2 \quad (A.1)$$

Donde i indica el número de átomo en el cristal, m_i su masa; u_q^i el autovector y w^d la frecuencia asociada al modo normal q .

Mediante la ecuación A.1, en el marco de la aproximación del fonón congelado, para un dado modo de vibración \vec{u} , es posible determinar la frecuencia del modo w_q .

A.1 Cálculo de modo de vibración de baja frecuencia en nanopartícula.

Los valores de u para los cuales $E_{tot}(u)$ es calculado, está dado por las necesidades de exactitud del cálculo: Por una parte debe ser lo suficientemente grande como para que el algoritmo autoconsistente provea un estado que numéricamente sea diferente del estado fundamental. Por otro lado el cálculo debe incluir amplitudes típicas de las vibraciones del cristal. Estas pueden ser aproximadas por medio de la fórmula de Debye para el desplazamiento cuadrático medio para altas temperaturas $T \gg 1/6 \theta_D$:

$$\langle u^2(ik) \rangle = 3 \langle u_x^2(ik) \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{M_k k_B \theta_D^2} \quad (\text{A.2})$$

Donde T es la temperatura, M_k la masa del átomo k , k_B es la constante de Boltzman y θ_D la temperatura de Debye.

A $T=0$ debemos incluir sólo las vibraciones del punto cero:

$$\langle u^2(ik) \rangle = 3 \langle u_x^2(ik) \rangle = \frac{9\hbar^2}{4M_k k_B \theta_D} \quad (\text{A.3})$$

Bibliografía

- [1] S. Desgreniers and K. Lagarec *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 8467, 1999. [XIII](#), [47](#), [50](#), [56](#), [58](#), [61](#), [63](#)
- [2] D. G. Isaac, J. D. Cames, O. L. Anderson, H. Cynn, and E. Hake *Phys. Chem. Minerals*, vol. 26, p. 31, 1998. [XIV](#), [57](#), [58](#), [71](#)
- [3] A. Christensen and E. A. Carter *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 8055, 1998. [XVI](#), [85](#), [86](#), [102](#), [103](#)
- [4] J. Novotny, *Science of Ceramic Interfaces II*. Elsevier Science, Amsterdam, 1994. [3](#)
- [5] R. Garvie, R. Hannink, and R. Pascoe, “Ceramic steel,” *Nature*, vol. 258, pp. 703–704, 1975. [3](#)
- [6] M. Yoshimura, “Phase stability of zirconia,” *Ceram. Bull.*, vol. 67, pp. 1950–1955, 1988. [3](#)
- [7] H. Gleiter, “Nanocrystalline materials,” *Progress in Material Science*, vol. 33, pp. 1–315, 1990. [4](#)
- [8] H. Gleiter, “Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives,” *Nanostruct. Mater.*, vol. 1, pp. 1–19, 1992. [4](#)
- [9] H. Gleiter, “Nanocrystalline solids,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 24, pp. 79–90, 1991. [4](#)
- [10] R. Scanlan, W. Feitz, and E. Koch, “Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 2244–2249, 1975. [4](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [11] D. Singh and L. Nordstrom, *Planwaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Sec. Ed.* Editorial Springer Science+Business Media, 2006. [5](#)
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964. [9](#)
- [13] W. Kohn and L. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965. [13](#)
- [14] J. C. Phillips and L. Kleinman *Phys. Rev.*, vol. 116, p. 287, 1959. [19](#)
- [15] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 1494, 1979. [19](#)
- [16] G. Kerker *J. Phys. C*, vol. 13, p. L189, 1980. [19](#)
- [17] A. Zunger and M. L. Cohen *Phys. Rev. B*, vol. 18, p. 5449, 1978. [19](#)
- [18] A. Zunger and M. L. Cohen *Phys. Rev. B*, vol. 20, p. 4082, 1979. [19](#)
- [19] P. E. Blochl *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994. [19](#)
- [20] G. Kresse and J. Joubert *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999. [19](#)
- [21] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, *A primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003. [19](#)
- [22] M. J. P. Musgrave, *Crystal Acoustics: Introduction to the study of elastic waves and vibrations in crystals*. Holden-Day, 1970. [33](#), [51](#), [54](#)
- [23] A. Reuss *Zangew. Math. Mech.*, vol. 9, p. 49, 1929. [37](#), [49](#), [51](#), [60](#)
- [24] W. Voigt, "Lehrbuch der kristallphysik," p. 962, 1928. [37](#), [49](#), [51](#), [60](#)
- [25] R. Hill *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 5, p. 229, 1957. [37](#)
- [26] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*. 1951. [38](#), [49](#), [51](#), [60](#)
- [27] R. Hill *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 65, p. 350, 1951. [40](#)
- [28] J. Wang, H. P. Li, and R. Stevens, "Review hafnia and hafnia-toughened ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, p. 5397, 1992. [45](#), [46](#), [47](#)

- [29] A. Heuer, V. Lanteri, S. Farmer, R. Chaim, R. Lee, B. Kibble, and R. Dickerson, "On the orthorhombic phase in zro2-based alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 124–132, 1989. [46](#)
- [30] J. Haines, J. M. Leger, and A. Atouf *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, p. 445, 1995. [47](#), [50](#), [56](#), [61](#), [63](#)
- [31] J. M. Leger and J. Haines *Endeavour*, vol. 21, p. 121, 1997. [47](#)
- [32] J. Haines and J. M. Leger *J. Superhard Mater*, p. 3, 1998. [47](#)
- [33] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira, and J. A. H. da Jornada *Nature*, vol. 383, p. 401, 1996. [47](#)
- [34] J. Haines, J. M. Leger, S. Hull, J. P. Petitet, A. S. Pereira, C. A. Perottoni, and J. A. H. da Jornada *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, p. 1910, 1997. [47](#), [50](#), [51](#), [58](#), [59](#), [61](#)
- [35] J. Haines, J. M. Leger, M. W. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, and S. Hull *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 59, p. 239, 1998. [47](#)
- [36] G. A. Kourouklis and E. Liarokapis *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, p. 520, 1991. [47](#)
- [37] L. Martinet *J. Minerals Metals and Materials Society*, vol. 47, p. 48, 1995. [47](#)
- [38] J. Haines, J. M. Leger, and O. Schulte *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, p. 1631, 1996. [47](#)
- [39] J. Tang, M. Kai, Y. Kobayashi, S. Endo, O. Shimomura, T. Kikegawa, and T. Ashida, *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. M. H. Manghnani and T. Yagi American Geophysical Union, 1998. [47](#)
- [40] A. Jayaraman, S. Y. Wang, S. K. Sharma-SK, and L. C. Ming *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 9205, 1993. [47](#), [50](#)
- [41] J. M. Leger, A. Atouf, P. E. Tomaszewski, and A. Pereira *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 14075, 1993. [47](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [42] L. Liu *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 41, p. 331, 1979. [47](#), [56](#), [59](#)
- [43] A. H. Heuer and L. W. Hobbs, “Advances in ceramics vol 3: Science and technology of zirconia i,” *American Ceramic Society*, vol. 3, 1981. [47](#), [48](#)
- [44] N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer, *Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II*, vol. 12. The American Ceramic Society, 1984. [47](#), [48](#)
- [45] S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Hanagida, “Advances in Ceramics Vol. 24 (A and B): Science and Technology of Zirconia III,” *American Ceramics Society*, 988. [48](#)
- [46] K. Tsukuma, K. Ueda, and M. Shimada *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 68, 1985. [48](#)
- [47] K. Tsukuma and M. Shimada *d. Mater. Sci. Lett.*, vol. 4, p. 857, 1985. [48](#)
- [48] S. Meriani and C. Palmonari, “Zirconia ’88,” *Elsevier Applied Science*, 1989. [48](#)
- [49] E. C. Subbarao, “Advances in Ceramics Vol. 3: Science and Technology of Zirconia I,” *American Ceramics Society*, 1981. [48](#)
- [50] C. Lynch, *High Temperature Oxides*, vol. 5-11. Academic Press, 1970. [48](#)
- [51] N. Claussen and M. Ruhle, *Science and Technology of Zirconia I*, vol. 3. The American Ceramic Society, 1981. [48](#)
- [52] U. Welzel, *Diffraction Analysis of Residual Stress; Modelling Elastic Grain Interaction*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2002. [48](#), [71](#)
- [53] S. Pugh *Philos. Mag.*, vol. 45, p. 823, 1954. [49](#), [63](#)
- [54] J. E. Lowther *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 134110, 2006. [49](#), [60](#), [63](#), [144](#)
- [55] C. Ponce, R. Casali, and M. Caravaca *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, p. 45213, 2008. [49](#)

- [56] L. Dubrovinsky, N. Dubronvinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, and B. Johansson *Nature*, vol. 410, no. 653, 2001. [50](#), [57](#), [61](#), [63](#), [69](#)
- [57] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, and T. Kikegawa, “Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature,” *J. Am. Cer. Soc.*, vol. 84, no. 6, pp. 1369–73, 2001. [50](#), [61](#), [63](#)
- [58] O. Ohtaka, H. Fukui, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, and T. Kikegawa *International Journal of High Pressure Research*, vol. 22, p. 221, 2002. [50](#), [61](#), [63](#)
- [59] O. Ohtaka, D. Andrault, P. Bouvier, E. Schultz, and M. Mezouar, “Phase relations and equation of state of zro2 to 100 gpa,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 38, pp. 727–773, 2005. [50](#), [61](#), [63](#), [144](#)
- [60] A. P. Mirgorodsky and P. E. Quintard *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 3121, 1999. [50](#), [58](#), [60](#), [67](#)
- [61] M. Caravaca and R. Casali *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 17, p. 5795, 2005. [50](#), [52](#), [57](#), [80](#), [114](#)
- [62] J. Kang, E. Lee, and K. J. Chang *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 54106, 2003. [51](#), [52](#), [56](#), [57](#), [59](#), [67](#)
- [63] M. Gardner, J. María, S. Stemmer, and S. de Gendt, eds., *Novel Materials and Processes for advanced CMOS*, Proceeding of the 2002 MRS Fall Meeting, 2002. [51](#)
- [64] J. M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal *J. of Phys.: Cond. Matter*, vol. 14, p. 2745, 2002. [51](#), [52](#), [80](#), [114](#)
- [65] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Teoría de la Elasticidad*. Editorial Reverté, 1969. [51](#), [52](#), [60](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [66] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*. Oxford University Press, Ely House, 1957. [51](#), [53](#)
- [67] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. (Harcourt Brace Jovanovich College, 1976. [51](#)
- [68] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial Reverté, 1975. [52](#)
- [69] J. Perdew and A. Zunger *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, 1981. [52](#)
- [70] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Letter*, vol. 77, p. 3865, 1996. [52](#)
- [71] N. Troullier and J. Martins *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 1993, 1991. [52](#), [114](#)
- [72] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 4891, 1998. [55](#), [58](#), [60](#), [63](#)
- [73] K. Panda and K. Ravichandran *Acta Materialia*, vol. 54, p. 1641, 2006. [55](#)
- [74] J. Dewhurst and J. Lowther *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 014104, 2001. [55](#), [56](#), [57](#), [58](#)
- [75] J. Lowther, J. Dewhurst, J. Leger, and J. Haines *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 14485, 1999. [56](#), [58](#)
- [76] J. Jaffe, R. Bachorz, and M. Gutowski *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 144107, 2005. [56](#), [57](#), [58](#), [59](#)
- [77] R. A. Casali, C. A. Ponce, and M. A. Caravaca No publicado, 2008. [57](#), [67](#)
- [78] X. Zhao and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 233106, 2002. [57](#)
- [79] G. Fadda, L. Truskinovsky, and G. Zanzotto *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 174107, 2002. [58](#)
- [80] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, and T. Kikegawa *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 174108, 2001. [61](#)

- [81] A. Y. Wu and R. J. Sladek *Phys. Rev. B*, vol. 25, p. 5230, 1982. [66](#), [67](#)
- [82] M. Methfessel, M. van Shilfgaarde, and R. A. Casali, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: the Use of the LMTO Method*, vol. 535. H Dreyssé (Berlin: Springer), lecture notes in physics ed., 2000. [67](#)
- [83] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Schmidt *J. Math. Phys.*, vol. 39, p. 3393, 1998. [67](#)
- [84] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, and T. Bihan *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 8731, 2000. [77](#), [78](#)
- [85] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, and J. Hafner *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 4049, 1999. [77](#), [78](#)
- [86] R. Garvie *J. of Phys. Chem*, vol. 69, p. 1238, 1965. [78](#)
- [87] R. Garvie *Journal of Phys. Chem*, vol. 82, p. 218, 1978. [78](#), [133](#)
- [88] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. Waychunas, and J. Banfield *Science*, vol. 305, p. 651, 2004. [78](#)
- [89] N. Binsted, M. Stange, C. Owens, H. Fjellvag, and M. Weller *J. Synchrotron Radiation*, vol. 8, p. 305, 2001. [79](#)
- [90] J. Novotny, M. Sloma, and W. Weppner *Solid State Ionics*, vol. 28, no. 30, p. 651, 1988. [79](#)
- [91] W. Lee and W. Rainforth, *Ceramic microstructures: property control by processing*. Chapman & Hall, London, 1994. [79](#)
- [92] R. Juárez, D. Lamas, G. Lascalea, and N. W. de Reza and *Defect Diffus. Forum*, 1999. [79](#)
- [93] S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay, and Z. Rahman *Nano Letters*, vol. 9, p. 989, 2002. [79](#)
- [94] S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, and J.-T. Wang *Nano Letters*, vol. 3, no. 7, pp. 871–875, 2003. [79](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [95] A. Barnard and P. Zapol *J. Chem. Physics*, vol. 121, p. 4276, 2004. [80](#), [102](#)
- [96] P. Ordejon *Physica Statu Solidi (b)*, vol. 217, p. 335, 2000. [80](#)
- [97] M. Caravaca, R. Casali, V. Perez, J. Miño, and C. Ponce *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 015501, 2009. [80](#), [114](#)
- [98] L. Kleinman and D. Bylander *Phys. Rev. Letters*, vol. 48, p. 1425, 1982. [81](#), [114](#)
- [99] D. Lamas, A. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernández, M. Bellino, M. Cabezas, N. W. de Reca, and A. Craievich *Scripta Materialia*, vol. 55, p. 553, 2006. [81](#), [99](#)
- [100] D. Lamas, R. Fuentes, I. Fábregas, M. F. de Rapp, G. Lascalea, J. Casanova, N. W. de Reca, and A. Craievich *J. Appl. Cryst.*, vol. 38, p. 867, 2005. [81](#), [82](#)
- [101] V. Milman, A. Perlov, K. Refson, S. J. Clark, J. Gavartin, and B. Winkler *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 485404, 2009. [82](#)
- [102] A. Williamson, C. Bostedt, T. V. Buuren, T. Willen, L. Terminello, G. Galli, and L. Pizzagalli *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1041–1045, 2004. [85](#), [130](#)
- [103] L. Pizzagalli, G. Galli, J. Klepeis, and F. Gygi *Physical Review B*, vol. 63, p. 165324, 2001. [85](#)
- [104] K. Tanaka and R. Tsu *Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 2038, 1981. [85](#)
- [105] A. Barnard, R. Yeredia, and H. Xu *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3039, 2006. [94](#), [102](#)
- [106] J. Joannopoulos and M. Cohen *Phys. Rev. B*, vol. 7, p. 2644, 1973. [102](#)
- [107] Y. A. Dobrovolskii and G. V. Kalinnikov *Institute of New Chemical Problem*, vol. 28, no. 10, pp. 1567–1575, 1992. [107](#), [109](#), [148](#)
- [108] J. Pan, H. Shen, and S. Mathur *J. of Nanotechnology*, vol. 2012, p. 917320, 2011. [107](#)
- [109] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, and U. Diebold *Physical Review B*, vol. 72, p. 165414, 2005. [108](#), [109](#)

- [110] P. Mulheran and J. Harding *Modeling Simulation Mater. Eng.*, vol. 1, pp. 39–43, 1992. [108](#)
- [111] J. Oviedo and M. Gillan *Surf. Sci.*, vol. 513, no. 1, pp. 26–36, 2002. [108](#)
- [112] I. Manassidis, J. Goniakowski, L. Kantorovich, and M. Gillan *Surface Science*, vol. 339, pp. 258–271, 1995. [108](#), [110](#), [132](#)
- [113] P. J. D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, and M. Nicholas *Harrison and Mike Gillan Faraday Discuss*, vol. 106, pp. 135–154, 1997. [108](#)
- [114] W. Bergenmeyer and I. Tanaka *Applied Physycs letter*, vol. 84, p. 909, 2004. [109](#), [112](#), [121](#), [122](#)
- [115] C. Xu, Y. Jiang, D. Yi, S. Sun, and Z. Yu *J. Appl. Phys*, vol. 111, p. 063504, 2012. [109](#), [112](#), [117](#), [121](#), [122](#), [124](#)
- [116] Y. Jiang *J. Chem Phys*, vol. 123, pp. 64701–8, 2005. [109](#)
- [117] B. Slater, C. Richard, A. Catlow, D. H. Gay, D. E. Williams, and V. Dusastre *J. Phys. Chem B*, vol. 103, pp. 10644–10650, 1999. [110](#)
- [118] F. Travi *Phy Rev B*, vol. 77, p. 245410, 2009. [110](#)
- [119] C. Zilig and A. Zunger *Phys Rev. Lett*, vol. 88, p. 95501, 2002. [110](#)
- [120] A. Mazzone *Phy Rev. B*, vol. 68, p. 45412, 2003. [110](#), [115](#), [125](#)
- [121] A. Mazzone *Phys. Rev. B*, 2007. [110](#), [115](#), [125](#)
- [122] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, and J. R. Morante *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 3, 2001. [111](#), [112](#), [113](#), [122](#), [133](#), [140](#), [149](#)
- [123] M. Jouanne, J. Morhange, and M. Kanedrisa *Phys Rev. B*, vol. 64, p. 155404, 2001. [111](#)
- [124] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, 1988. [112](#)
- [125] J. A. Pople, P. M. Gill, and B. G. Johnson *Chem Phy. Lett*, vol. 199, p. 557, 1992. [112](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [126] M. A. Caravaca, R. Casali, and J. C. Miño *Phys. Statu Solidi (b)*, vol. 246, p. 599, 2009. [114](#)
- [127] R. A. Casali, J. Lasave, M. A. Caravaca, S. Koval, C. A. Ponce, and R. L. Migoni *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, p. 135404, 2013. [114](#), [115](#), [117](#)
- [128] P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. L. Alves, and E. F. da Silva Jr. *Theor. Chem. Acc.*, vol. 126, p. 39, 2010. [115](#), [120](#)
- [129] F. E. H. Hassan, A. Alaeddine, M. Zoeter, and I. Rachidi *Int. Journal of Modern Physics B*, vol. 19, p. 4081, 2005. [115](#), [118](#)
- [130] B. Hamad *Eur. Phys. J. B*, vol. 70, p. 163, 2009. [115](#)
- [131] P. Percy and B. Morosin *Phys Rev B*, vol. 7, p. 2779, 1973. [115](#), [120](#)
- [132] F. Gervais and W. Kress *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 4809, 1985. [115](#)
- [133] H. Hellwig, A. Goncharov, E. Gregoryanz, H.-K. Mao, and R. Hemley *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 174110, 2003. [115](#), [117](#), [119](#), [120](#)
- [134] R. Katiyar, “Dynamics of rutile structure: I. space group representation and the normal mode analysis,” *J. Phys. C. Solid State Phys*, vol. 3, p. 1087, 1970. [115](#), [117](#)
- [135] C. Sevik and C. Bulutay *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, pp. 1097–1101, 2006. [115](#)
- [136] K. Parlinski and Y. Kawasoe *Eur. Phys. J. B*, vol. 13, p. 679, 2000. [115](#), [120](#)
- [137] E. L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodriguez, O. M. Cappannini, and M. S. Moreno *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 15712, 1993. [118](#)
- [138] C. Liu, X. Chen, and G. Ji *Comp. Mat. Sc.*, vol. 50, p. 1571, 2011. [118](#), [119](#)
- [139] L. Gracia, A. Beltrán, and J. Andrés *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, p. 6479, 2007. [118](#)
- [140] J. Haines and J. M. Leger *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 11144, 1997. [118](#)

- [141] E. Chang and E. Graham *J. Geophys. Res.*, vol. 80, p. 2595, 1975. [118](#), [119](#)
- [142] R. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, vol. 4, p. 2421, 1971. [119](#), [120](#)
- [143] D. R. Stull and H. Prophet, *Thermodynamical Tables 2da edicion*. U.S National Bureau of 1971 Standarts. Washington D.C., 2da edición ed., 1971. [121](#)
- [144] H. Lamb, “On electrical motions in a spherical conductor,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 174, pp. 519–526., 1883. [140](#)
- [145] M. Ivanda, A. Hohl, K. Furic, A. Turkovic, U. Desnica, M. Buljan, P. Biljanovic, Z. C. Orel, M. Montagna, and M. Ferrari vol. 2, p. 245, Proceeding of 7th International Conference Tranparent Optical Networks, 2005. [141](#)
- [146] M. Rumyantseva, A. Gaskov, N. Rosman, T. Paguier, and J. Morante *Chem Mater*, vol. 17, p. 893, 2005. [149](#)