

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2

C.A.Ponce¹, M.A.Caravaca², R.A.Casali^{1*}

(1) Depto. de Física, Fac. de Ciencias Exactas - Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Argentina
 (2) Depto. de Físico-Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Argentina
 e-mail: rac@exa.unne.edu.ar

Recibido 10/01/2011; aprobado 6/06/2012

Con el fin de determinar la estructura interna (tamaño del core cristalino) y superficial de nanopartículas de ZrO_2 , en el presente trabajo se muestran resultados de simulaciones de este compuesto en su fase tetragonal, mediante el método ab-initio SIESTA. Se estudian las propiedades estructurales en nanopartículas de hasta 2.4 nm, en dos tipos morfológicamente diferentes: cuasi esféricas y facetadas. En las nanopartículas relajadas hemos observado que la morfología influye en el grado de desorden (amorfización) de la misma. A partir del estudio de la distribución de distancias interatómicas Zr-O y Zr-Zr, a primeros y segundos vecinos, se obtienen los parámetros de red de las nanopartículas, y posible transición de fase por tamaño y forma, de la fase tetragonal a una cubica desordenada. Asimismo, las distancias interatómica a primeros y segundos vecinos se observan contraídas, respecto de sus valores en el cristal, debido a las tensiones superficiales que aparecen en la nanopartícula.

Palabras Claves: nanopartículas, cerámicos, estructura, estabilidad y morfología de nanopartículas, ab-initio

In order to determine the internal structure (crystalline core size) and ZrO_2 nanoparticle surface, the present work shows results of simulations of this compound in its tetragonal phase, using the ab-initio SIESTA method. We study the structural properties of nanoparticles up to 2.4 nm, in two morphologically different types: quasi-spherical and faceted. In relaxed nanoparticles we have found that the morphology influences their degree of disorder (amorphization). From the study of distribution of first and second nearest neighbors Zr-O and Zr-Zr interatomic distances, we estimate the lattice parameters of nanoparticles, and possible phase transition driven by size and shape, from the tetragonal phase, to a cubic disordered. Also, the interatomic distances at first and second neighbors are seen diminished with respect to their values in the crystal, because the stresses that appears at the nanoparticle surface.

Key Word: nanoparticles, ceramic, structure, stability and morphology of nanoparticles, ab-initio

I. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas son el puente efectivo entre el material cristalino y la estructura molecular. El material cristalino tiene sus propiedades físicas casi constantes sin importar su tamaño, aunque en la nano escala a menudo esto deja de cumplirse.

Para las partículas más grandes que un micrómetro, el porcentaje de átomos en la superficie es minúsculo en relación al número total de átomos del material. Sin embargo, para cristalitas nanométricas, las partículas tienen un área superficial muy grande en relación al volumen. Esto proporciona una tremenda fuerza motriz para la difusión, especialmente a temperaturas elevadas.

Nuevas pilas de combustible aprovechan esta modificación para bajar la temperatura de trabajo. Otras propiedades de los materiales cambian a medida que su tamaño se acerca a la nano-escala y cuando el porcentaje de átomos en la superficie del material se convierte en significativo. La sinterización, por ejemplo, puede tener lugar a temperaturas más bajas y con escalas de tiempo más cortas que para las partículas grandes. La gran superficie en relación al volumen de nuevo reduce la temperatura de fusión incipiente de las partículas de tamaño nanométrico.

En el caso de ZrO_2 , se observó en nano-polvos de tamaños en el rango de 2 a 60 nm, una transformación de la fase tetragonal a monoclinica impulsada por el tamaño de las partículas. Esto ha permitido la existencia de la fase

estabilizada tetragonal sin necesidad dopaje (como es lo usual) con agentes como Y_2O_3 y con propiedades mecánicas y electrónicas mejoradas⁽¹⁾.

La estructura tetragonal del ZrO_2 puede obtenerse a partir de una estructura cúbica tipo fluorita, mediante la elongación de uno de sus tres ejes, por ejemplo el eje c , y aplicando desplazamientos u_z a cadenas alternas de aniones oxígenos, respecto a las posiciones ideales en la fase cúbica. El cociente entre ejes c/a , en ZrO_2 fase tetragonal se encuentra típicamente entre 1.01 y 1.02. Puesto que la razón c/a es muy próxima a 1, los espectros de difracción de rayos-X (XRD) asociados a las fases cúbica y tetragonal son casi indistinguibles. En el caso de nanopulvos, esta diferencia es más difícil aún de distinguir debido al efecto de ensanchamiento de los picos de difracción de Bragg. En casos como estos es necesario utilizar, para su determinación, espectroscopias de absorción de RX, como la técnica EXAFS⁽²⁾.

Con el fin de determinar la estructura interna (ej. tamaño del core cristalino) y grado de desorden de capas cercanas a la superficie de las nanopartículas de ZrO_2 , en el presente trabajo se muestran resultados de simulaciones de este compuesto en su fase tetragonal, mediante el método ab-initio SIESTA. El mismo está basado en las teorías de Pseudopotenciales y de la Funcional de la Densidad (DFT), en su aproximación local (LDA). Se realiza un estudio de las propiedades estructurales en función del tamaño y la terminación de partículas con

tamaños entre 1.2 y 2.4 nm. También se verifica el efecto sobre el orden interno de dos simetrías diferentes: esféricas y facetadas. En todas ellas se permite la relajación de las posiciones de los átomos constituyentes de manera de minimizar las fuerzas interatómicas y consecuentemente la energía electrónica total del sistema. Como en las nanopartículas es posible observar una región interna denominada cristalina, en la cual los parámetros estructurales (distancias a primeros vecinos y constantes de red) son similares a las correspondientes al cristal perfecto. Se determinan aquí los tamaños de esta región cristalina así como la de la zona amorfa, que oficia como capa de transición entre la región interna y la superficie, todo esto en cada una de las partículas, buscando establecer una correlación con el tamaño y forma de las mismas. Se presentaran resultados del cálculo de los desplazamientos internos respecto de las posiciones ideales del bulk, y las energías de formación de las nanopartículas, como un medio establecer una correlación con experimentos relacionados con la determinación de la estructura con EXAFS (Espectroscopia de Absorción Fina de Rayos-X) y TEM (Microscopia Electrónica de Transmisión)

II. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

En este trabajo se han realizado cálculos de primeros principios de las energías totales, fuerzas atómicas y tensiones internas, mediante la solución de las ecuaciones mecánico-cuánticas usando la aproximación de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), dentro del marco de la aproximación de la densidad local (LDA) con la utilización del código SIESTA⁽³⁻⁴⁾. Hemos elegido el estudio del sistema circonia utilizando este método, dado que se han obtenido muy buenos resultados en la predicción del estado fundamental del cristal y las propiedades elásticas del óxido⁽⁵⁾. Debido a esto, los pseudo-potenciales utilizados son aquellos que reproducen las propiedades fundamentales del óxido. Se ha utilizado el esquema de Troullier Martins para generar pseudopotenciales conservadores de la norma, utilizando el potencial de intercambio y correlación de Ceperley-Alder. Los pseudopotenciales generados están expresados en la forma de Kleinman-Bylander. La configuración utilizada en este trabajo para el átomo de circonio es $5s^2 5p^0 4d^2$ y para el oxígeno $2s^2 2p^4 3d^0 4f^0$. Utilizando estos pseudopotenciales y una energía cinética de corte $E_{cut-off} = 1632$ eV (120Ryd), la energía total está convergida en aproximadamente 0.05 eV/atom. Este nivel de convergencia es suficiente, puesto que solo estamos interesados en diferencias de energías, las cuales convergen más rápido que la energía total absoluta.

Dado que la estructura de nano-granos de ZrO_2 en condiciones normales es tetragonal⁽⁵⁾, se estudia las nanopartículas de circonia en la fase $P4_2nmc$.

Se estudian las propiedades estructurales de dos tipos de nanopartículas con morfologías diferentes: esféricas y facetadas, las cuales pueden observarse en la Figura 1, en el pueden observarse ejemplos de una nanopartícula esférica (Fig.1a) con un diámetro de 1.9nm conteniendo 306 átomos y una nanopartícula facetada (Fig. 1b) con un diámetro de 2.4 nm y 503 átomos. En la Figura 2 se observa un representación 3D de la nanopartícula facetada. Las coordenadas de los átomos en la

nanopartícula se obtienen a partir de la imposición de recortes de una super-celda conteniendo 2592 átomos, cuyas posiciones atómicas relajadas teóricamente mediante la metodología de cálculo mencionada, en la fase $P4_2nmc$.

Para la obtención de las nanopartículas esféricas los recortes se realizaron según esferas de diferentes radios (el radio es seleccionado previamente), tomando como origen un átomo de circonio, ubicado en el centro de mencionada supercelda. Por otra parte, las nanopartículas facetadas fueron obtenidas mediante recortes según familias de planos cristalográficos (110), (101) y (011). De todos los posibles planos cristalográficos, se eligieron estos pues son orientaciones que presentan bajos valores de energías de formación superficiales, de acuerdo a cálculos previos mediante DFT-LDA por Christensen-Carter⁽⁷⁾.

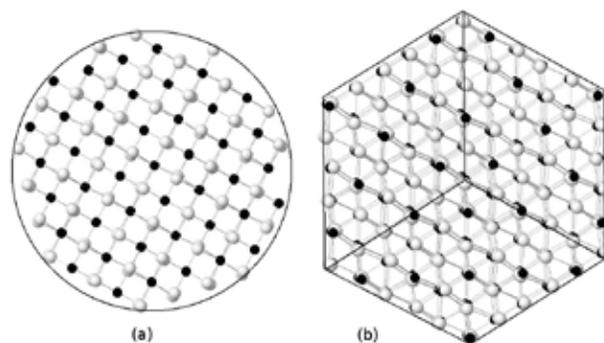


Figura 1: Representación esquemática de los dos tipos de nanopartículas morfológicamente diferentes (a) esférica y (b) facetada (dodecahedro).

En las simulaciones de cada nanopartícula, las mismas se aislaron unas de otras a través de la generación de una celda artificial de forma cúbica, con tamaños de vectores de red lo suficientemente grandes como para evitar cualquier tipo de interacción entre los átomos pertenecientes a partículas vecinas, y lo suficientemente pequeños como para no incrementar demasiado los tiempos computacionales, dado que cuanto mayor es el tamaño de la celda, mayor el número de puntos pertenecientes al espacio de Fourier transformado, necesario para poder realizar dichos cálculos. Dado que los orbitales atómicos (PAO) usados por SIESTA se les ha permitido una energía de corrimiento debido al confinamiento $E_n = 80$ meV, la separación mínima necesaria y suficiente para tal fin es de 8 Å. Las nanopartículas estudiadas en este trabajo comprenden el rango de 1.28-2.1 nm y 1.2 a 2.4 nm para los casos esféricos y facetados respectivamente.

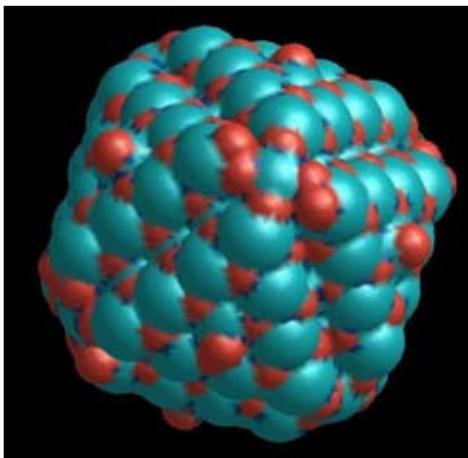


Figura 2: Imagen 3D de la nanopartícula facetada que incluye 485 átomos

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Partiendo con coordenadas iniciales de los átomos de las nanopartículas en sus posiciones cristalinas perfectas, cada sistema fue relajado, minimizando las fuerzas en cada átomo mediante el método de gradientes conjugados. Esta situación minimiza la energía electrónica de cada nanopartícula. Un criterio para la selección de las partículas más estables, en función de sus formas es elegir aquellas que posean energía de formación E_F menor. La energía de formación E_F es definida aquí como el trabajo reversible por unidad de área necesario para formar la superficie⁽⁸⁾. Para poder evaluar esta energía superficial, es necesario analizar las contribuciones a la energía de formación de las nanopartículas. Esa energía es definida como la energía utilizada en la rotura de los enlaces (energía química) menos la ganada en la relajación de los átomos de la superficie (energía elástica).

En nuestro caso, la energía de formación E_F de la nanopartícula se define como:

$$E_F = E_{\text{nano}}(X_{\text{nano}}) - \sum_s (n_s \mu_s) \quad (1)$$

Donde $E_{\text{nano}}(X_{\text{nano}})$ corresponde a la energía total de una supercelda conteniendo la nanopartícula, con una configuración X (tamaño, terminación y estequiometría) y n_s, μ_s son el número de átomos y el potencial químico de cada átomo de especie s de la nanopartícula.

De manera de poder estimar la energía de formación, se supone que el reservorio de átomos de oxígeno proviene de moléculas de O_2 y que los átomos de Zr provienen de un reservorio de ZrO_2 del cristal con la misma fase. Por lo tanto el potencial químico de los átomos de oxígenos son definidos como la mitad de la energía electrónica de la molécula de O_2 mientras que el potencial químico de los átomos de circonio son determinados a partir del cálculo de la energía total del cristal en su forma tetragonal ($P4_2/nmc$). De esta manera, la energía del cristal (E_{bulk}) puede expresarse en términos de los potenciales químicos de las especies constituyentes de la siguiente manera:

$$E_{\text{bulk}} = \mu_{Zr} n_{Zr} + \mu_O n_O \quad (2)$$

donde

$$\mu_O = \frac{1}{2} E_{\text{Tot}}(O_2) \quad (3)$$

es el potencial químico de los átomos de oxígeno, E_{tot} es la energía total de la molécula de oxígeno y μ_{Zr} es el potencial químico del átomo de Zr. Los parámetros de las nanopartículas estudiadas aquí como ser número total de átomos, número de átomos de oxígeno y circonio; energía de formación de la superficie, concentración (definido como la razón del número de átomos de Zr al número de átomos de oxígenos en la nanopartícula $n=N_O/N_{Zr}$) y el diámetro de las nanopartículas, se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1: 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	1993,24	1,98	1,84
	301	93	208	1555,98	2,24	1,87
	485	165	320	2596,99	1,94	2,2
	509	165	344	1613,89	2,08	2,32
esférica	261	87	174	2487,5	2	1,67
	306	102	204	2800,94	2	1,92
	405	135	270	2423,45	2	1,95

Se puede observar que, a igual número de átomos, las nanopartículas facetadas poseen menor energía de formación que las esféricas. Los valores de energías de formación superficiales obtenidos en ambos casos, cuando el número de átomos aumenta, están un poco por encima del rango de energías de superficies calculadas por Christensen y Carter⁽⁶⁾ mediante el método de los slabs. Ellos hallaron

valores de E_F iguales a 1677, 1684, 1532, 1694 y 1239 mJ/m^2 para las superficies con orientaciones (001), (100), (110), (101) y (111) respectivamente.

Para el estudio de las propiedades estructurales de las nanopartículas, se realizaron determinaciones de los desplazamientos atómicos debido a las relajaciones, en función 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 core (cristalino) y la región amorfa cercana a la superficie. Esto puede observarse en la Figura 3. En ella se muestran 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 amorfa formada por átomos que sufrieron desplazamientos mayores al indicado. Esta capa amorfa, en las partículas esféricas, posee un espesor prácticamente constante, e igual a 0.6nm, lo que equivale de 5 a 6 capas atómicas.

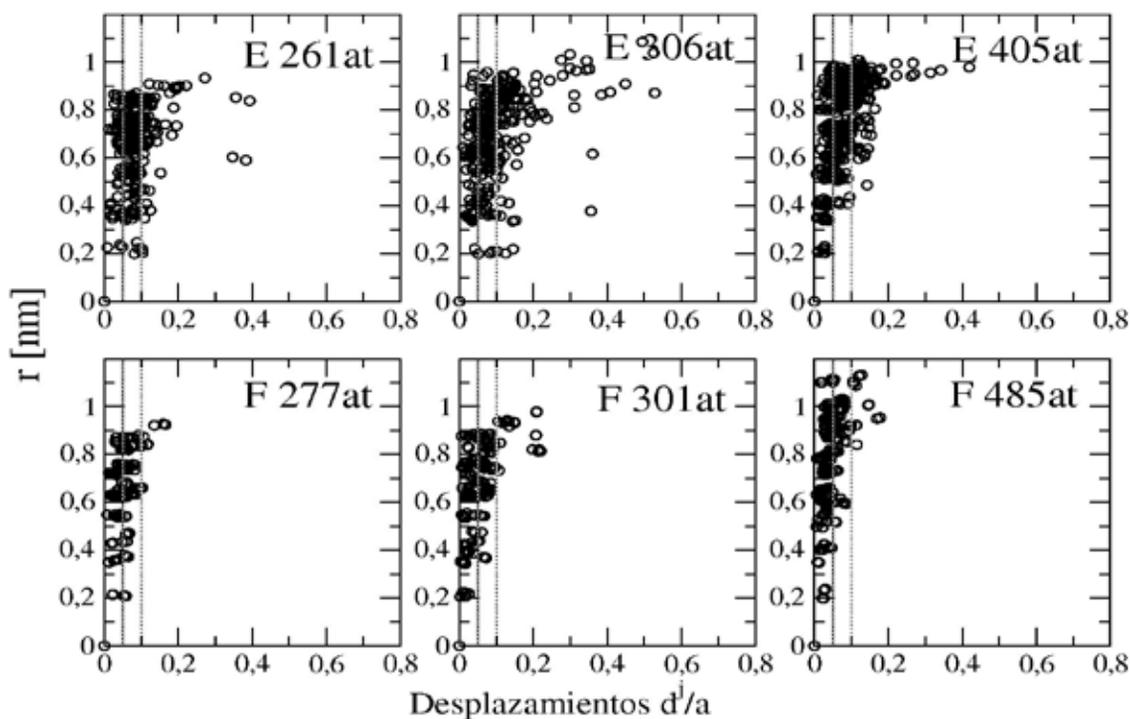


Figura 3: Estudio de desplazamientos en función del radio al centro de la nanopartícula, para nanopartículas esféricas (E). Observar en éstas un espesor de capa amorfa de 0.6 nm. También se muestran partículas facetadas (F) aunque con un desorden estructural mucho menor

La diferencia más notable mostrada por la Fig. 3 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 0.4nm para la nanopartícula esférica de 405 átomos (E 405at) y 0.6nm 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 (facetada) átomos 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 y 5, se muestran

las probabilidades $P_{Zr-Zr}(r)$ y $P_{Zr-O}(r)$ 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), donde la fase tetragonal presentaría un doble pico, debido a la diferencia en el eje c respecto al eje a , la nanopartícula posee un distribución de distancias que hace imposible definir la diferencia en los ejes, incluso tomando solamente átomos pertenecientes al core de la nanopartícula (0.5nm). 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 0.5nm, el mismo desaparece completamente a tamaños mayores del radio del core.

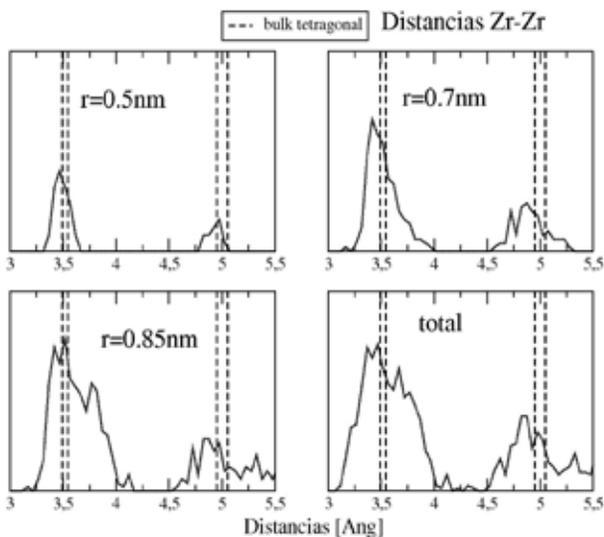


Figura 4: Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos

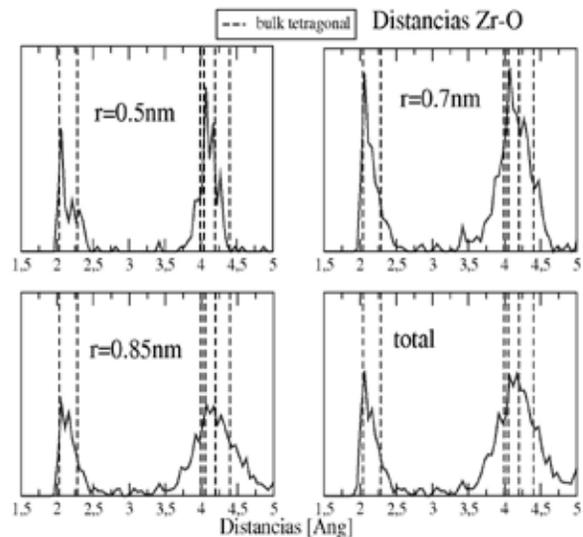


Figura 5: Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, dentro de una nanopartícula esférica de 405 átomos.

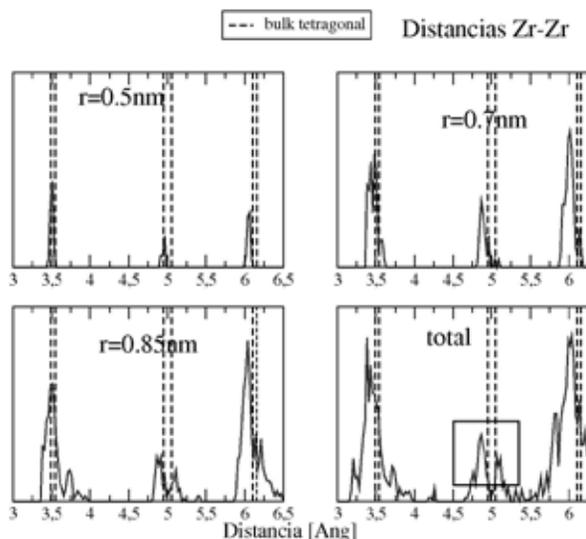


Figura 6: Distribución de distancias Zr-Zr, para distintos radios de core, correspondientes a una nanopartícula facetada de 509 átomos.

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 6-7. En este caso, se observa mucho menores dispersiones en las distancias mencionadas. Del análisis de la nanopartícula total, distancias Zr-Zr (Fig. 6), 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 (Fig. 7), 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

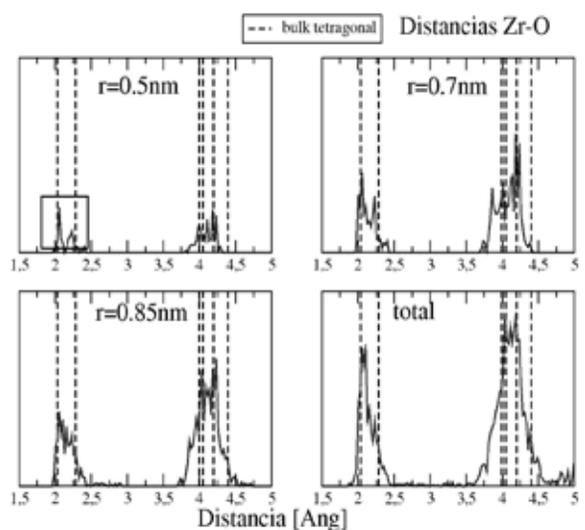


Figura 7: Distribución de distancias Zr-O, para distintos radios de core, correspondientes a una nanopartícula facetada de 509 átomos.

aumenta pero aún es posible diferenciar el doble pico en las distancias Zr-O; para $r=0.85$ nm y para el total de átomos de la nanopartícula (Fig. 7), 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 amorfa, cercanos a la facetas del nanocristal, lo cual hace difícil la determinación del tipo de simetría de la subred de átomos de oxígenos presentes en la nanopartícula, situación similar cuando 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⁽⁶⁾.

IV. CONCLUSIONES

Del análisis estructural realizado sobre nanopartículas de ZrO_2 en la fase tetragonal (P4₂nmc) 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 *core* y una región en la cual los átomos se encuentran desordenados, respecto de las posiciones iniciales, denominada *capa amorfa*. Se observa que en las partículas esféricas, esta última posee un espesor del orden de los 0.6nm y el mismo permanece constante tanto con el tamaño de las partículas como con la morfología de las mismas. En esta región amorfa es donde se encuentran las mayores distorsiones 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 posible volver a identificar la región del *core* 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.

REFERENCIAS

1. Bouvier P., Djurado E., Lucazeau G., Le Bihan T., Phys. Rev. B. **62**, 8731-8737 (2000).
2. Binsted N., Stange M., Owens C., Fjellvag H., Weller M.T. J. Synchrotron Radiation, **8**, 305-307 (2001).
3. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., and Sanchez-Portal D. J. of Phys.: Cond. Matter, **14**, 2745 (2002).
4. Ordejon P. Physics Statu Solidi (b), **217**, 335-356(2000).
5. Caravaca M.A., Miño J.C., Casali R.A., Perez V., Ponce C.A. J. of Phys.: Cond. Matter, **21**, 015501 (2009).
6. Lamas D.G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Fernandez A., Bellino M.G., Cabezas M.D., Walsoe de Reca N.E. and Craievich A.F. Scripta Materialia, **55**, 553-556(2006).
7. Christensen A., Carter E. Phys. Rev. B, **58**, 8050-8064 (1998).
8. Cammarata R.C., Sieradzki K. Annual Reviews Matter Sci, **24**, 215-234 (1994).