

# CALCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES ESTATICAS DE COMPUESTOS $\text{Sn}_x\text{O}_y$

E.L. Peltzer y Blancá, O.M. Cappannini, C.O. Rodriguez

*Instituto de Física del Líquido y Sistemas Biológicos (IFLYSIB),  
Universidad Nacional de La Plata y CONICET, 59 N° 789, CC565, 1900 La Plata*

y M.S. Moreno

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, CC67, 1900 La Plata.*

Es conocido que en la descomposición térmica del SnO se forma un óxido intermedio metaestable, además de  $\text{SnO}_2$  y Sn metálico. En la literatura, se hace referencia a él como  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Dado que no es posible aislar dicha fase, no se ha logrado determinar hasta el presente su estructura tanto en forma experimental como teórica. Mediante la utilización de cálculos de primeros principios (LMTO-FP) basados en el formalismo de la funcional densidad, se ha atacado el problema de obtener las propiedades estructurales estáticas de los compuestos estables ( $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ) y de la predicción de la estructura del 0 de los posibles intermedios metaestables del sistema Sn-O.

## INTRODUCCION

En el sistema Sn-O sólo se conocen bien dos compuestos: el SnO y el  $\text{SnO}_2$ . Este último es el que se utiliza en aplicaciones tecnológicas, en forma masiva (*bulk*)  $\sigma$  de película delgada. Algunas técnicas de preparación de películas producen, inicialmente, SnO y  $\text{SnO}_2$  amorfos. Debido a la importancia de este último, prácticamente todos los esfuerzos se han dedicado a su entendimiento [1], mientras los detalles del mecanismo de la transición  $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$  han sido escasamente investigados. Se ha propuesto que esa transición comienza con la descomposición térmica del SnO, en la cual se forma un óxido intermedio metaestable (imposible de aislar). Este ha sido descrito como  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [2] y subsiguientemente como  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  [3]. De cualquier manera, se desconoce su estructura y lo máximo que se conoce actualmente es el indexado de dos celdas triclinicas no equivalentes.

Recientemente se ha dado una caracterización hiperfina del óxido intermedio (por espectroscopía Mossbauer) y un curso tentativo para la reacción[4]. De esta manera, quedan como posibles las siguientes estructuras y composiciones:

a) Oxidos tipo C, es decir, arreglos tipo fluorita con 1/4 oxígenos removidos. Por ejemplo, las estructuras tipo bixbita como el  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ;

b) Estructura del tipo tetragonal como la que del  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Se ha desechado la estructura tipo corundum en base a resultados provenientes de experiencias Mossbauer.

El presente trabajo apunta a describir la relación energía-volumen de las estructuras conocidas estables para  $\beta$ -Sn, SnO y  $\text{SnO}_2$ , como paso inicial para la determinación de la misma relación en el caso de las estructuras metaestables posibles.

## METODO DE CALCULO

El punto inicial para cálculos simplificados de energía total es el principio variacional de la teoría de la funcional densidad[5]. La cantidad principal es la densidad del estado  $n(r)$  fundamental para la función de onda del sistema. Se ha demostrado, para un dado potencial externo  $V_{\text{ext}}$  sin considerar polarización de spin, que existe una funcional de  $n$  que tiene la forma

$$E[n] = \int dr V_{\text{ext}}(r) n(r) + F[n] \quad (1)$$

donde  $F[n]$  no depende de  $V_{\text{ext}}$ . La funcional de energía es mínima para la densidad de estado fundamental verdadera. Su valor allí incluye el término de intercambio y correlación.

Como la funcional  $F[n]$  no se conoce explícitamente, se la aproxima utilizando la aproximación local para la parte de intercambio y correlación electrónica:

$$F[n] = T[n] + \\ + 1/2 \int dr \int n(r) \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \\ + \int n(r) \epsilon_{xc}(n) dr$$

Aquí  $T[n]$  es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuante con la misma densidad,  $\epsilon_{xc}(n)$  se elige de tal manera que el resultado correcto se obtenga para un gas de electrones libres interactuantes. El procedimiento autoconsistente habitual equivale a una minimización de la funcional  $E[n]$  manteniendo fijo el número de electrones. Sin embargo, una buena estimación de la energía del estado fundamental puede obtenerse evaluando la funcional para una densidad de prueba adecuada construida a partir de alguna suposición simple.

Un cálculo de la energía total como función del volumen de celda hace necesaria la estimación de todos los términos de  $E(V)$  con un alto grado de precisión. Para esta tarea hemos utilizado el recientemente desarrollado esquema (FP) LMTO (*Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital*) [6]. Este método expresa al potencial y la densidad de carga como desarrollos en armónicos esféricos dentro de esferas (tipo *muffin-tin*) que no se superponen. En la región intersticial se utiliza un ajuste con funciones de Hankel centradas en las posiciones atómicas para lograr una interpolación suave de los valores y pendientes de las funciones sobre las superficies de las esferas. Esto da lugar a descripciones adecuadas de cantidades intersticiales para sistemas de empaquetamiento alto. Como es habitual en el esquema LMTO, este empaquetamiento puede mejorarse incluyendo esferas huecas.

El método LMTO posee algunas características que lo hacen ventajoso respecto a otros esquemas de cálculo. Al utilizar una base mínima, hace posible el estudio de grandes celdas unitarias con alta eficiencia. Además, todos los elementos son tratados de la misma manera, por lo cual es posible atacar átomos con un número grande de estados de carozo, o metales de transición, incluyendo niveles d y f. Por otro lado, el uso de funciones base centradas en las posiciones atómicas, con momentos angulares bien definidos, y combinadas de tal manera de lograr una correcta descripción de la función de onda cerca del núcleo, permite un cálculo muy preciso de propiedades estructurales y electrónicas del sólido.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se obtuvieron los parámetros estructurales (volumen de equilibrio y módulo de *bulk*) para contrastar los resultados del cálculo teórico realizado con datos experimentales, lo cual permitió delimitar el rango de error cometido en las presentes

determinaciones y en las futuras predicciones. El error en los volúmenes de equilibrio calculados se encuentra alrededor del 1% mientras que para los módulos de *bulk*, es de alrededor del 7%.

Se han obtenido, además, las estructuras de banda y densidad de estados para el dióxido y monóxido de estaño, encontrándose en el caso del primero un buen acuerdo con resultados teóricos previos [1], no existiendo tal estudio para el segundo de estos compuestos.

Los gráficos incluidos en la figura 1 muestran la relación energía-volumen para el  $\beta$ -Sn, SnO y SnO<sub>2</sub>. Los rangos de variación utilizados para los volúmenes son de  $\pm 10\%$  del volumen experimental de equilibrio. Las curvas correspondientes a los compuestos reflejan la mayor estabilidad del dióxido frente a la del monóxido en acuerdo con los datos experimentales.

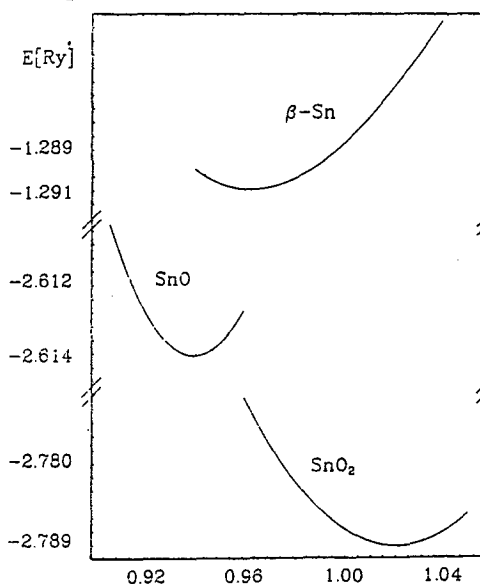


Figura 1: Relación energía volumen para  $\beta$ -Sn, SnO y SnO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

1. A.Svane y E.Antoncik, J.Phys. Chem. Solids 48, 171 (1987).
2. F.Lawson, Nature (London) 215, 955 (1967).
3. G.Murken y M.Trommel, Z.Anorg. Allg. Chem. 397, 117 (1973) y referencias allí señaladas.
4. M.S.Moreno, R.C.Mercader y A.G.Bibiloni, J.Phys.Cond. Matter, en prensa, 1991.
5. P.Hohemberg y W.Kohn; Phys. Rev. B 136, 864 (1964).  
W.Kohn y L.J.Sham; Phys. Rev.A 140, 1133 (1965).
6. O.K.Andersen, Phys.Rev.B 12,3060 (1975);  
H.Methfessel; Phys.Rev.B 38, 1537 (1988).