

# Propiedades estructurales, dinámicas y electrónicas del $\text{Al}_2\text{O}_3$

---

**Gonzalo Gutiérrez**

Departamento de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Chile

# Simulación de Materiales

---

- **Eduardo Menéndez:** Semiconductores, puntos cuánticos. Cálculos ab-initio: estructura electrónica, fonones, constantes elásticas.
- **Walter Orellana:** Cálculos ab-initio, semiconductores, superficies. Fullerenos.
- **José Rogan:** Dinámica Molecular clásica, algoritmos, propiedades estructurales y dinámicas de clusters. Magnetismo.

## Colaboración con:

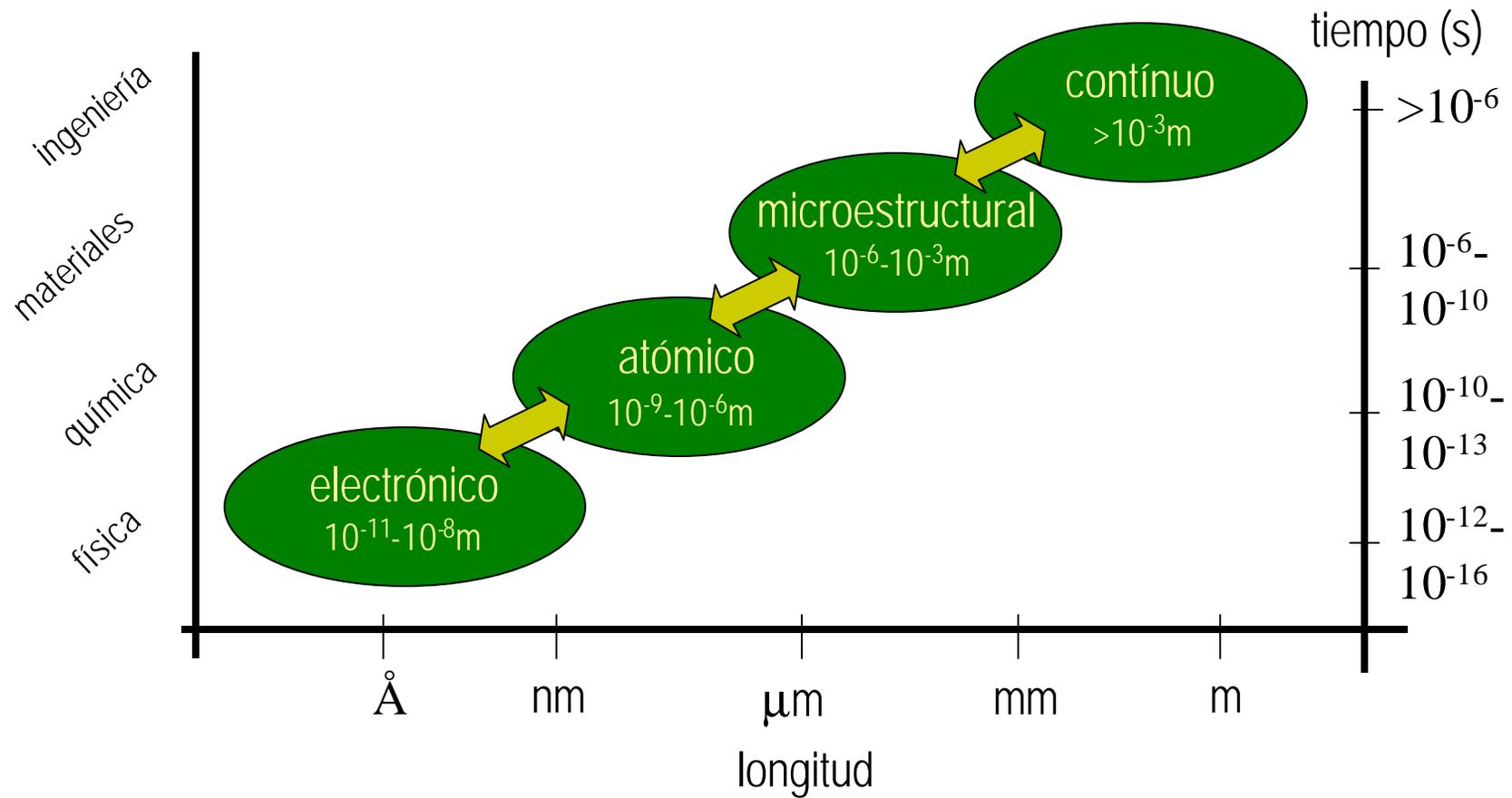
Center for the Study of Materials at Extreme Conditions, CESMEC, Florida International University.

Colaboratory for Advanced Computer Simulations, CACS University of Southern California.

Condensed Matter Theory Group, Uppsala University.

ICTP, Trieste.

# Diferentes escalas de longitud y tiempo



# Plan de la charla

---

- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 
  - Cálculos ab-initio, DFT.
  - Resultados.
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo
  - Dinámica Molecular clásica y ab-initio.
  - Resultados
- Conclusiones

# Colaboradores

---

- Sergio Davis, Codelco, ahora KTH, Estocolmo
- Eduardo Menéndez, U de Chile



**Alumina es un material cerámico** con muchas aplicaciones tecnológicas debido a su alto punto de fusión (2327 K), extrema dureza (Moh 9) y baja conductividad eléctrica.

**Transiciones de fase estructurales:**

liquido  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta, \theta \rightarrow \alpha$ -alumina  
amorfo (a.o)  $\rightarrow \gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -alumina

**Aluminas de transición son usadas** como adsorbentes, soportes de catalizadores, aislantes en microelectrónica, revestimientos, etc. debido a su grano fino, gran superficie efectiva, así como la actividad catalítica de la superficie, entre otras.





La superficie del aluminio se oxida en la atmósfera, formando películas de óxido de aluminio. También se puede obtener óxido de aluminio al hacer tratamientos mediante *anodic oxidation*.

- ¿Cómo es la estructura de estas películas?
- ¿Son ellas tipo amorfo, o tienen una estructura tipo  $\gamma$ ?
- ¿Qué estructura se forma al enfriar el líquido, y porqué?
- El primer paso para contestar estas preguntas es determinar las propiedades estructurales, dinámicas y electrónicas de las fases líquida, amorfa y sólidas

# g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

$\alpha$  y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las fases más comunes.

La estructura de la fase gama aún no es conocida.

Difícil de determinar experimentalmente por ser una fase desordenada, que se confunde a menudo con la fase amorfa.

## $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : estructura

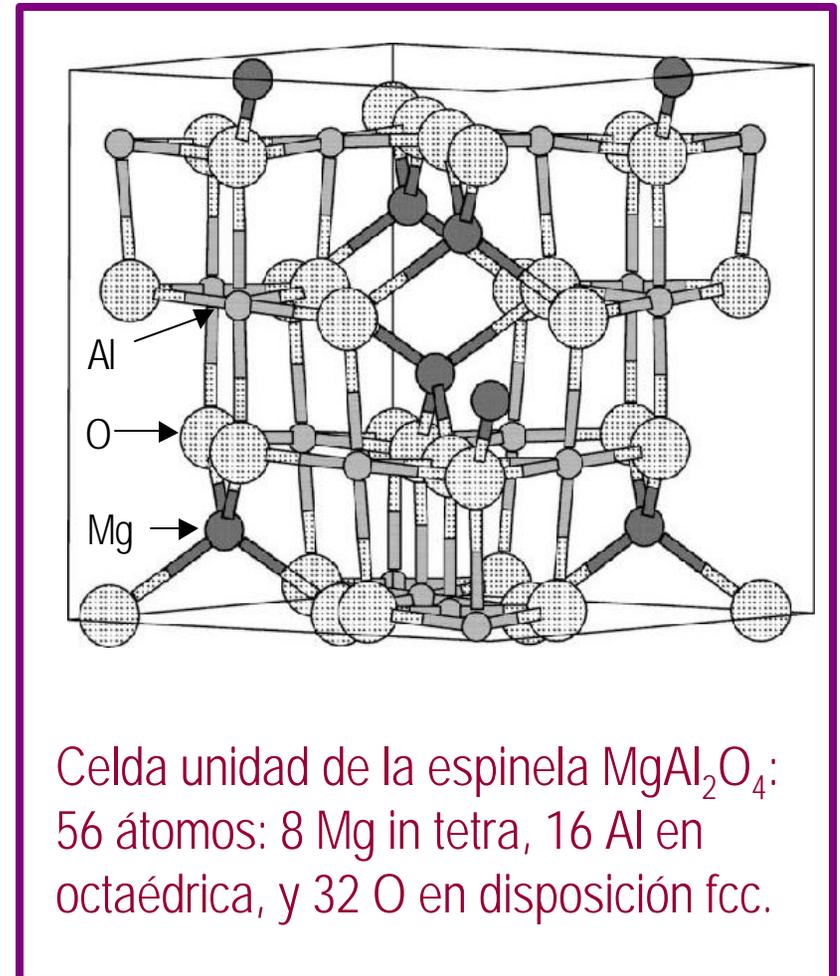
- **Espinela defectuosa**: celda unidad cúbica, 32 O en un arreglo fcc, y  $21\frac{1}{3}$  Al dispuestos en posiciones tetra y octaédricas al azar, descrita por



- Para obtener un número entero de Al uno puede agrandar la celda unidad tres veces  
160 at =  $\left[ \right]_8 \text{Al}_{64} \text{O}_{96}$

### \* *Las vacancias de Al*

- ¿*ocupan sitios de coordinación tetraédrica, octaédrica, o ambas?*
- ¿*en qué proporción?*



## Situación actual

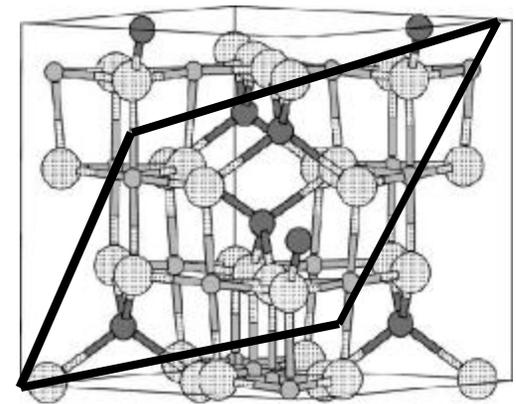
---

- **Experimentos:** difracción de neutrones, electrones y rayos x han llegado a conclusiones contradictorias
- Vacancias de Al situadas en posiciones -tetraédricas,  
-octaédricas,  
-en ambas, con 63:37
- **Trabajos teóricos:** tampoco han llegado a resultados definitivos.
- DM y MC : 64% de vacancias en sitios tetraédricos
- Potenciales de pares empírico+cálculos ab-initio, y DM ('99):  
vacancias en posiciones octaédricas

## Búsqueda de la estructura de mínima energía

Debemos calcular la energía total para un gran número de configuraciones consistentes con las especificaciones cristalográficas

- **Nuestra estrategia: reducción de la celda unidad**
- En vez de celda unidad cúbica, consideramos la celda primitiva (ya no cúbica), pero con menos átomos
- Notemos que  $(\text{Al}_{64}\text{O}_{96})/4 = \text{Al}_{16}\text{O}_{24}$  sólo 40 átomos



- Hay dos vacancias de Al, que pueden estar ambas en posiciones tetraédricas, ambas en octaédricas, o una en tetra y una octaédrica
- Hay sólo 153 configuraciones para las vacancias de los Al (en comparación con las  $10^{10}$  para un celda unidad de 160 at.)

# Procedimiento

---

Después de un detallado análisis de las 153 configuraciones, se llega a que hay sólo 14 no-equivalentes: 4 OO, 6 TO y 4 TT.

Realizamos cálculo de energía total para esta 14 configuraciones, permitiendo relajación para las posiciones y el volumen.

## Método: cálculo de energía total ab-initio

DFT con LDA, exchange-correlation functional de Ceperley y Alder  
Plane wave pseudopotentials code (VASP)  
Cutoff de energía cinética  $E_{cut}$  en 400 eV.,

Dos tipos de k-point sampling, que resultaron en dos tipos de cálculos:  
Baja precisión: solamente el punto gama, convergido a 0.03 eV/(formula unit)  
Alta precisión, usando (3x3x9) k-point mesh, 0.004 eV/(formula unit)

# Separando escalas de tiempo

- Ecuación que gobierna el sistema  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

- Hamiltoniano de la física del sólido:

$$(T_{ion} + T_e + V_{e-e} + V_{e-ion} + V_{ion-ion})\Psi(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M)$$

- **Aprox. adiabática:** separar grados de libertad iónicos y electrónicos.

$$M_{ion} \sim 2000-10000 m_e \Rightarrow \tau_{ion} \gg \tau_e$$

- **Escribimos**  $\Psi(r;R) = \Phi(r) \chi(R)$ . El problema se separa en dos:


 $(T_e + V_{e-e} + V_{e-ion} + V_{ion-ion})\Phi(r_1, \dots, r_N; \{R\}) = \mathbf{e}(\{R\})\Phi(r_1, \dots, r_N; \{R\})$   
 electron

ion  $\longrightarrow$   $(T_{ion} + \mathbf{e}(\{R\}))\mathbf{c}(R) = E \mathbf{c}(R)$

# Electrones y iones

**electrones**  $(T_e + V_{e-e} + V_{e-ion} + V_{ion-ion})\Phi(r_1, \dots, r_N; \{R\}) = \mathbf{e}(\{R\})\Phi(r_1, \dots, r_N; \{R\})$

• **conocer  $\mathbf{e}(R)$  da acceso a:**

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| - Estado fundamental estático ( $T=0$ )  | - Superficie de energ. pot. |
| - Estructura cristalina y diagrama fases | - Potencial interatómico    |
| - Prop. elásticas, ópticas, magnéticas   | $\Rightarrow$ fuerzas       |

**iones**  $(T_{ion} + \mathbf{e}(\{R\}))\mathbf{c}(R) = E' \mathbf{c}(R)$

En vez de resolver el problema cuántico,

- Se busca un potencial efectivo  $\mathbf{e}(R)$
- Se trabaja como si fueran partículas clásicas

# Electrones I: solución a la Ec.de Schrödinger

- Hamiltoniano de un sistema de muchos electrones

$$\left( \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{e-e} + V_{ext} \right) \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

- Se busca el EF por método variacional:  $E_0(\{R\}) = \text{Min}_{\tilde{\Phi}} \langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle$

$\tilde{\Phi}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  función de prueba de 3N dimensiones

• **Density Functional Theory:** La densidad  $\tilde{n}(r)$  como variable básica

- **Hohenberg-Kohn (1964):** principio variacional se puede formular en términos de densidades de prueba  $\tilde{n}(\vec{r})$

$$E_0(\{R\}) = \text{Min}_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | H | \tilde{n} \rangle$$

con  $\tilde{n}(\vec{r})$  ; función de prueba de 3 variables!

## Electrones II: Ec. de Kohn-Sham

- La energía total se puede escribir (Kohn & Sham, 1965)

$$E_{\{R\}}[\tilde{n}] = T_s[\tilde{n}] + E_{Hartree}[\tilde{n}] + E_{ext}[\tilde{n}] + E_{xc}[\tilde{n}]$$

- La minimización de  $E_{\{R\}}[\tilde{n}]$  es equivalente a resolver

Ec. de Kohn-Sham

Resolución auto-consistente

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \mathbf{j}_i(\vec{r}) = \mathbf{e} \mathbf{j}_i(\vec{r}) \\ v_{eff} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\mathbf{j}_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right.$$

- Aproximación LDA:  $E_{xc}[n] \approx \int n(\vec{r}) \mathbf{e}_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}$

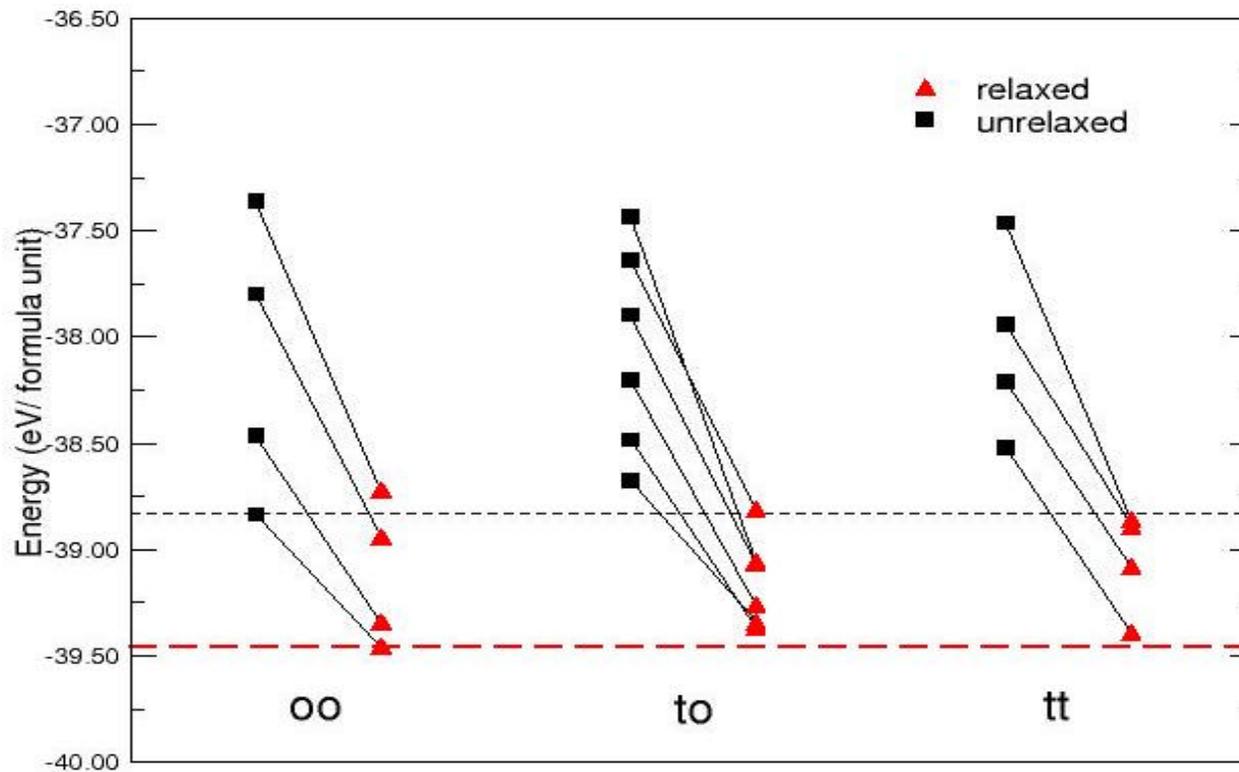
con

$$\mathbf{e}_{xc} = -\frac{0.458}{r_s} - \frac{0.44}{r_s + 7.8}$$

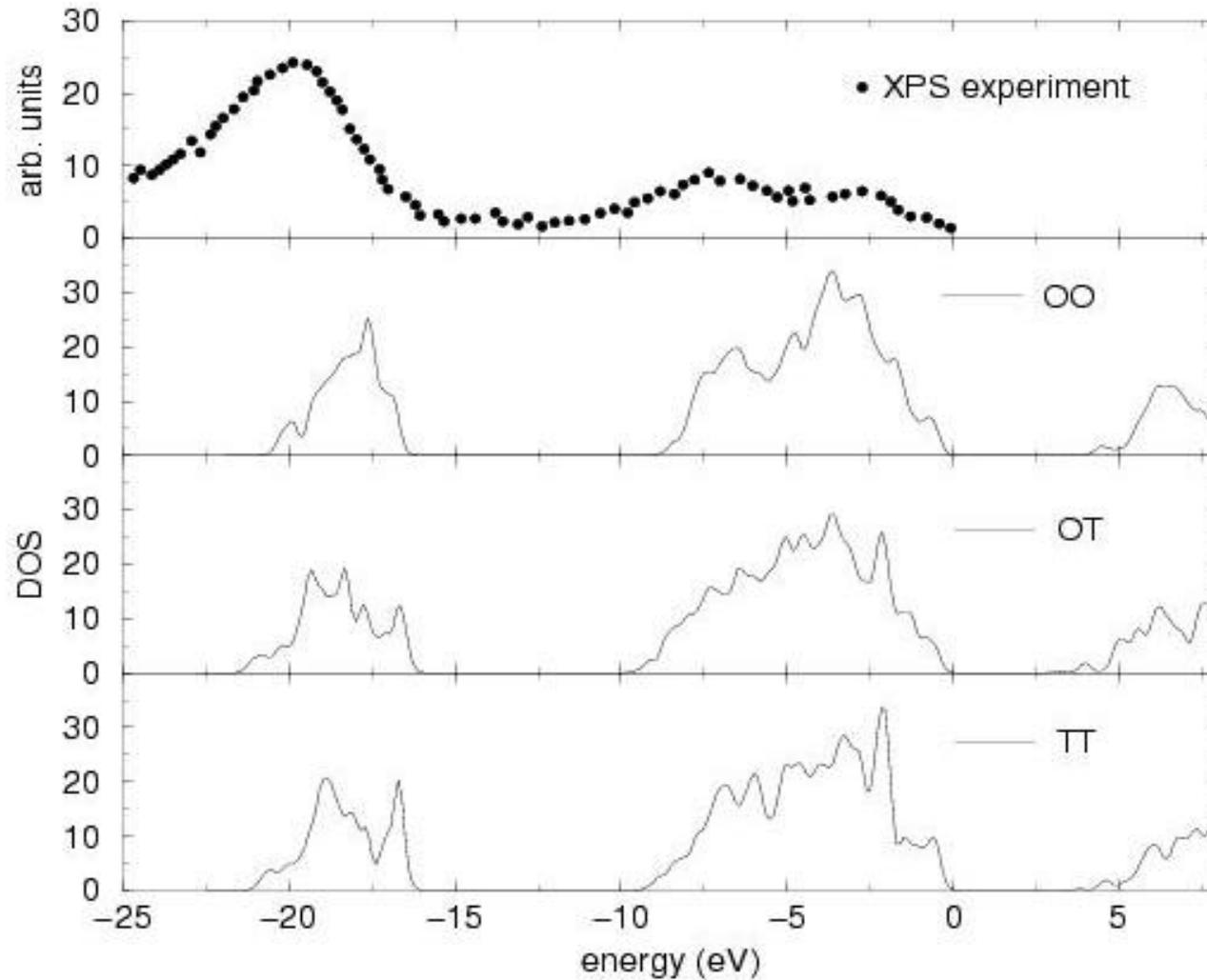
gas electrones  
homogéneo

# Total energy results

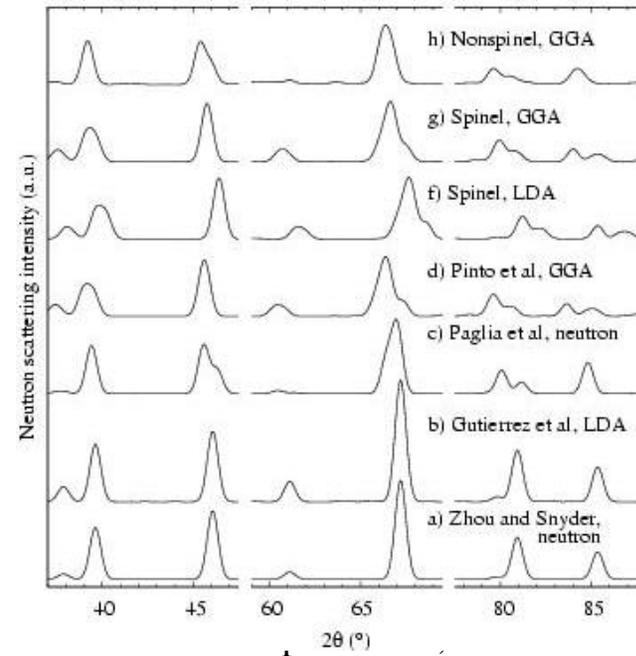
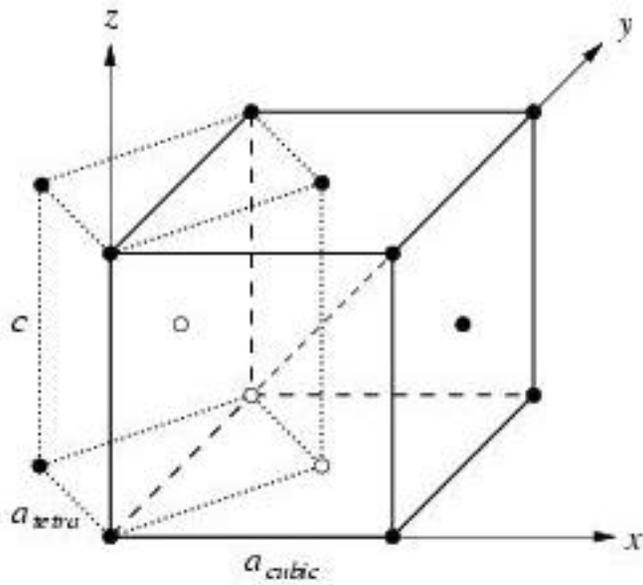
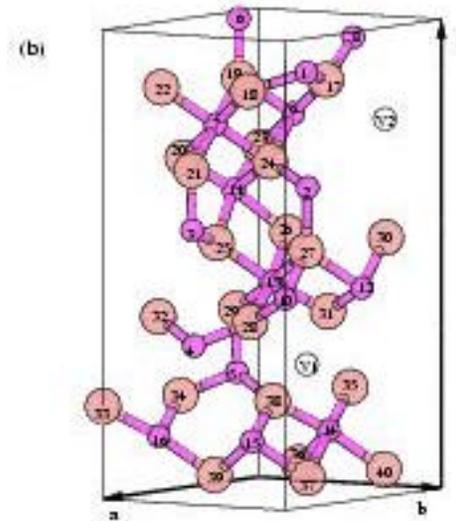
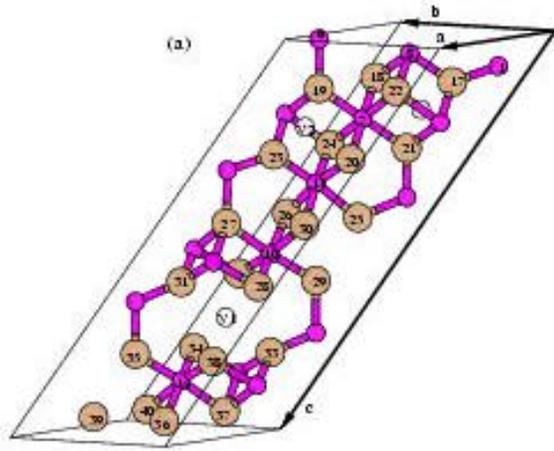
Total energy for the 14 minimum configurations



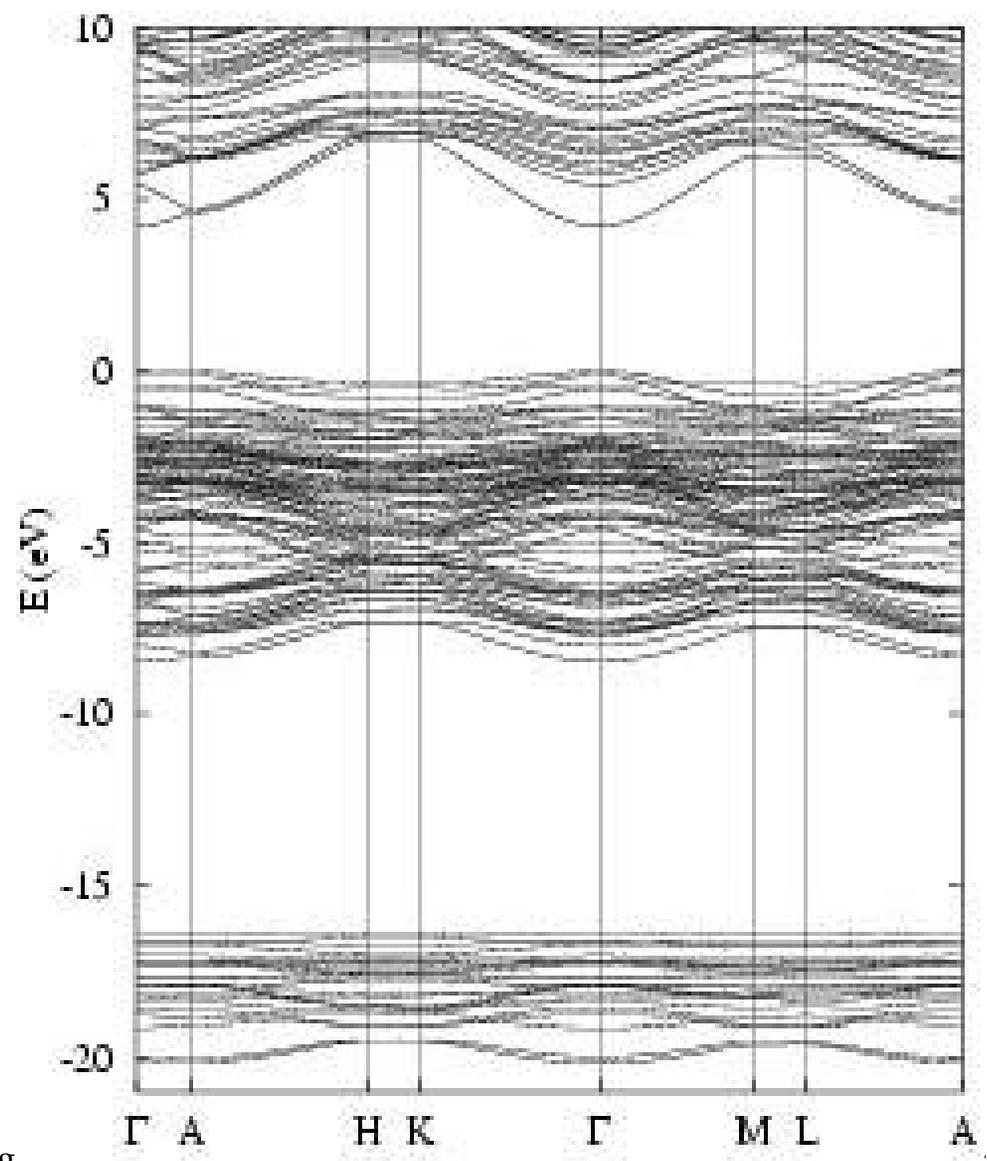
# XPS experiment v/s calculated DOS



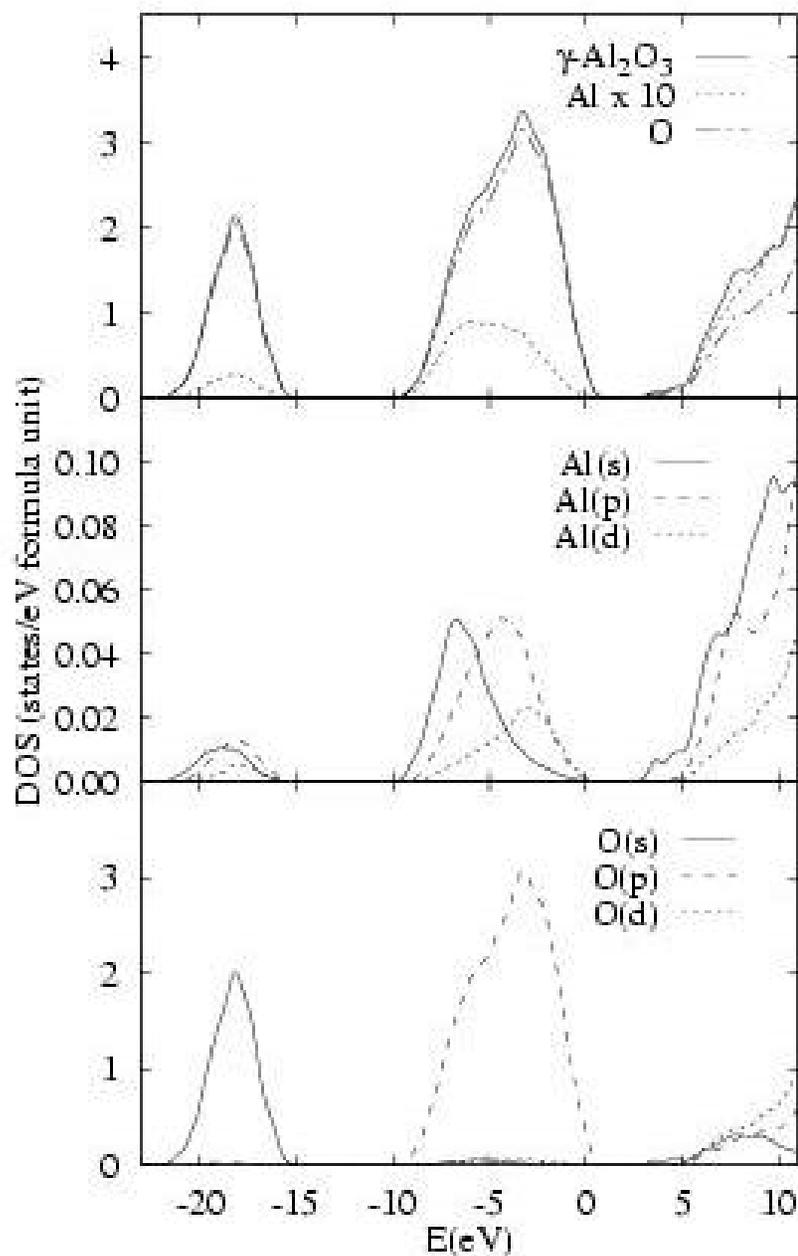
# Estructura refinada



# Estructura de bandas



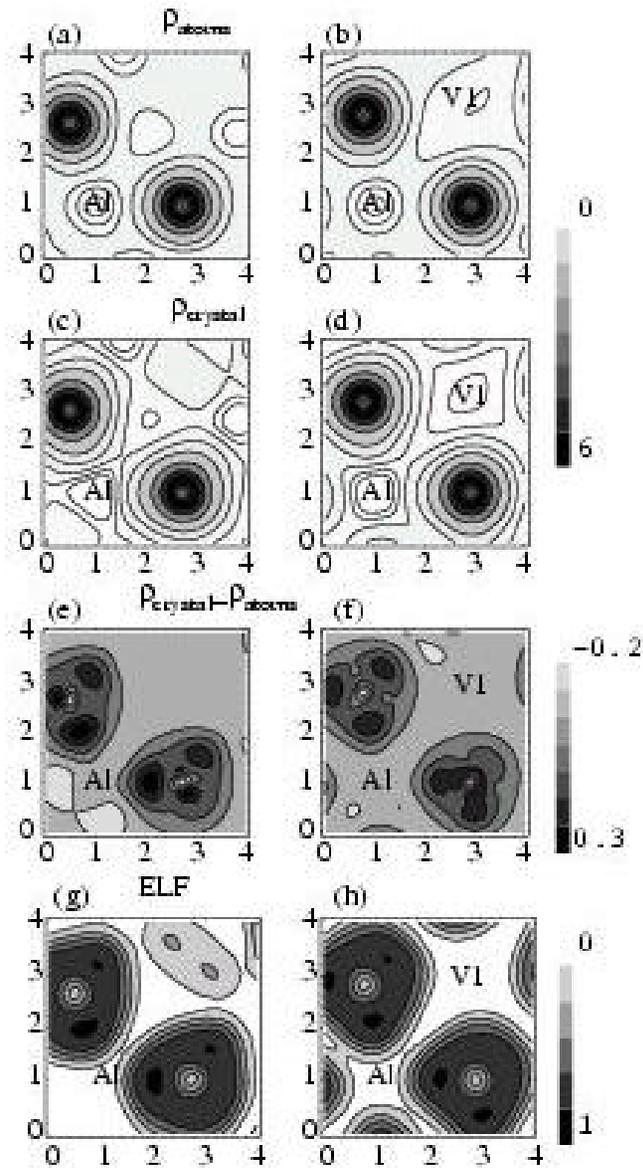
# DOS en detalle



Al:  $[\text{Ne}]3s^23p^1$

O:  $[\text{He}]2s^22p^4$

# Densidad de carga



# Conclusiones

---

- Por medio de cálculos de primeros principios hemos determinado la estructura cristalográfica de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Las vacancias de Al están situadas en posiciones octaédricas, lo más alejado posible entre ellas.
- Sin embargo, la diferencia de energía con la estructura donde las vacancias de Al están situadas en posiciones tetraédricas es pequeña
- Es muy probable que a temperatura finita la estructura tenga también cierto porcentaje de vacancias situadas en posiciones tetraédricas.

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo

---

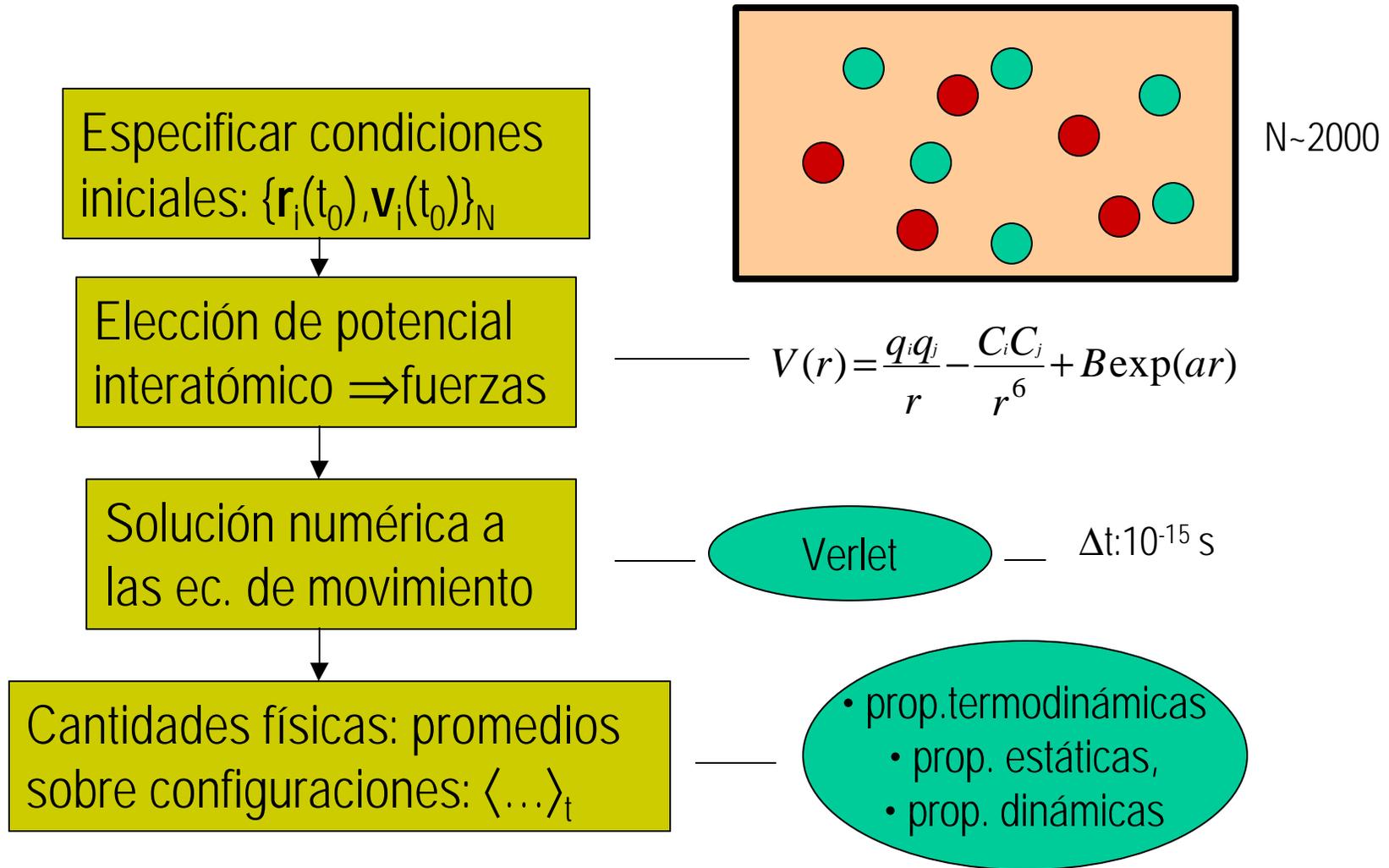
## Diagnósticos para propiedades estructurales:

- Función de correlación de pares
- Número de coordinación
- Distribución de ángulos

## Diagnósticos para propiedades dinámicas:

Función de autocorrelación de velocidades  
Densidad de estados vibracionales

# Dinámica Molecular



## Iones + electrones: DM ab-initio I

Lo único que hay son interacciones a través del potencial de Coulomb.  
La idea de la Dinámica Molecular de primeros principios es calcular todo a partir del Hamiltoniano de la física del Sólido:

- **Fuerzas** se calculan, para cada  $\Delta t$ , a partir de la estructura electrónica

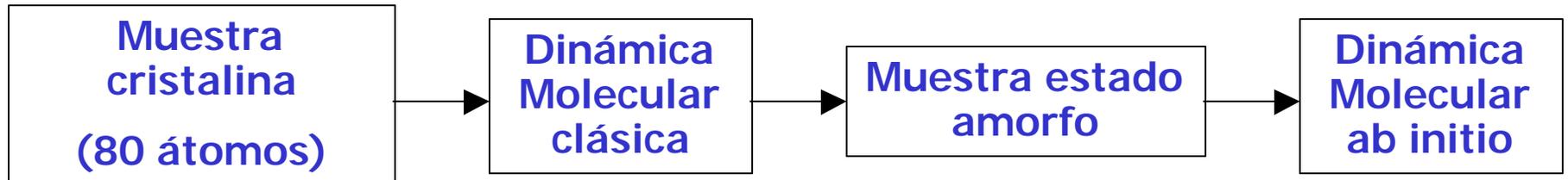
$$F_I = -\frac{\partial}{\partial R_I} e(\{R\}) = -\frac{\partial}{\partial R_I} E_{KS}(\{\mathbf{j}_i\}, \{R_i\}) \Rightarrow$$

$$= -\frac{\partial}{\partial R_I} \sum_i \langle \mathbf{j}_i | H_{KS} | \mathbf{j}_i \rangle = -\sum_i \langle \mathbf{j}_i | \frac{\partial}{\partial R_I} H_{KS} | \mathbf{j}_i \rangle$$

Teo. Hellman-Feynman

# Desarrollo

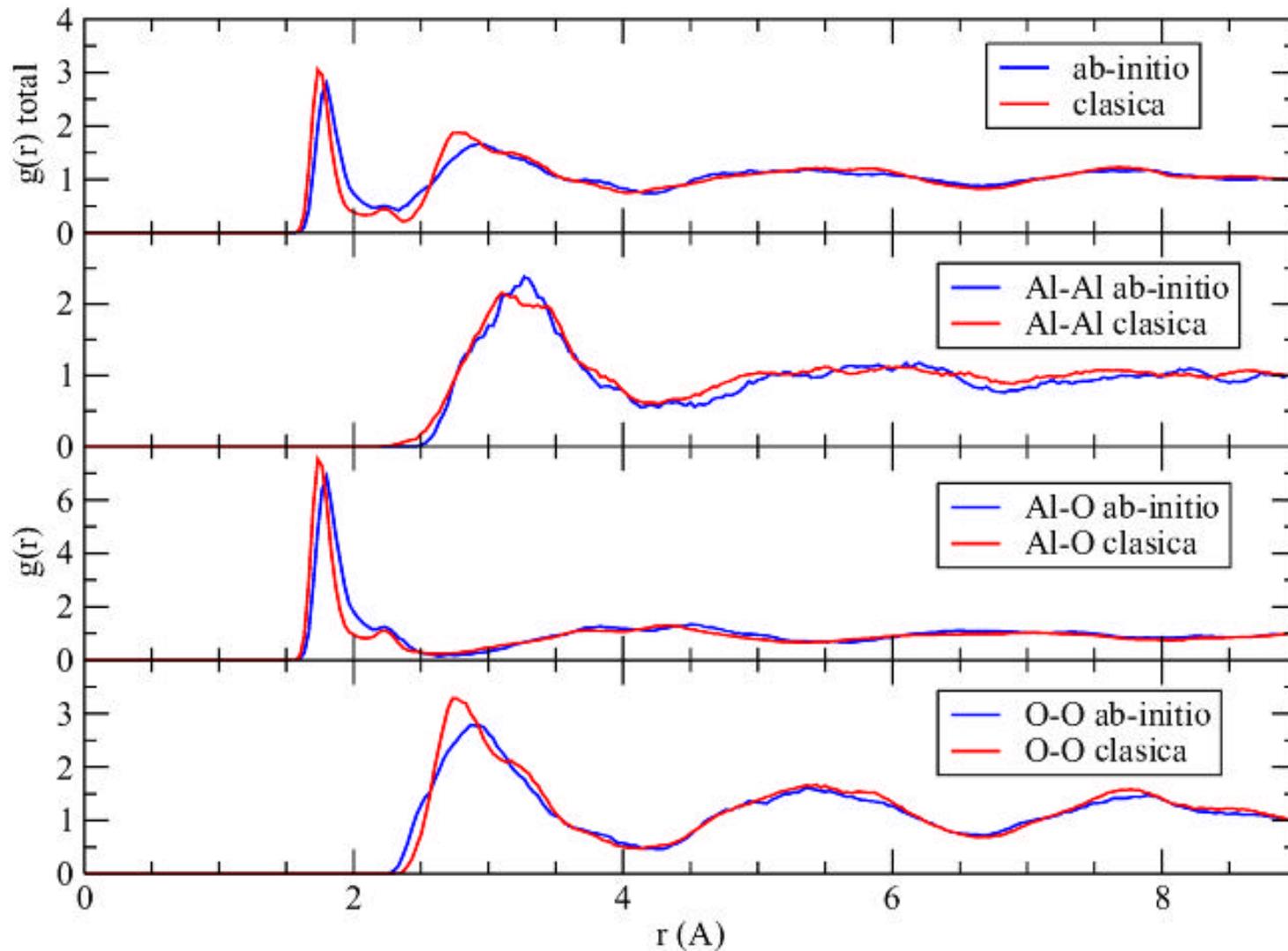
- Uso combinado de dinámica molecular clásica y *ab initio* ("desde el principio")



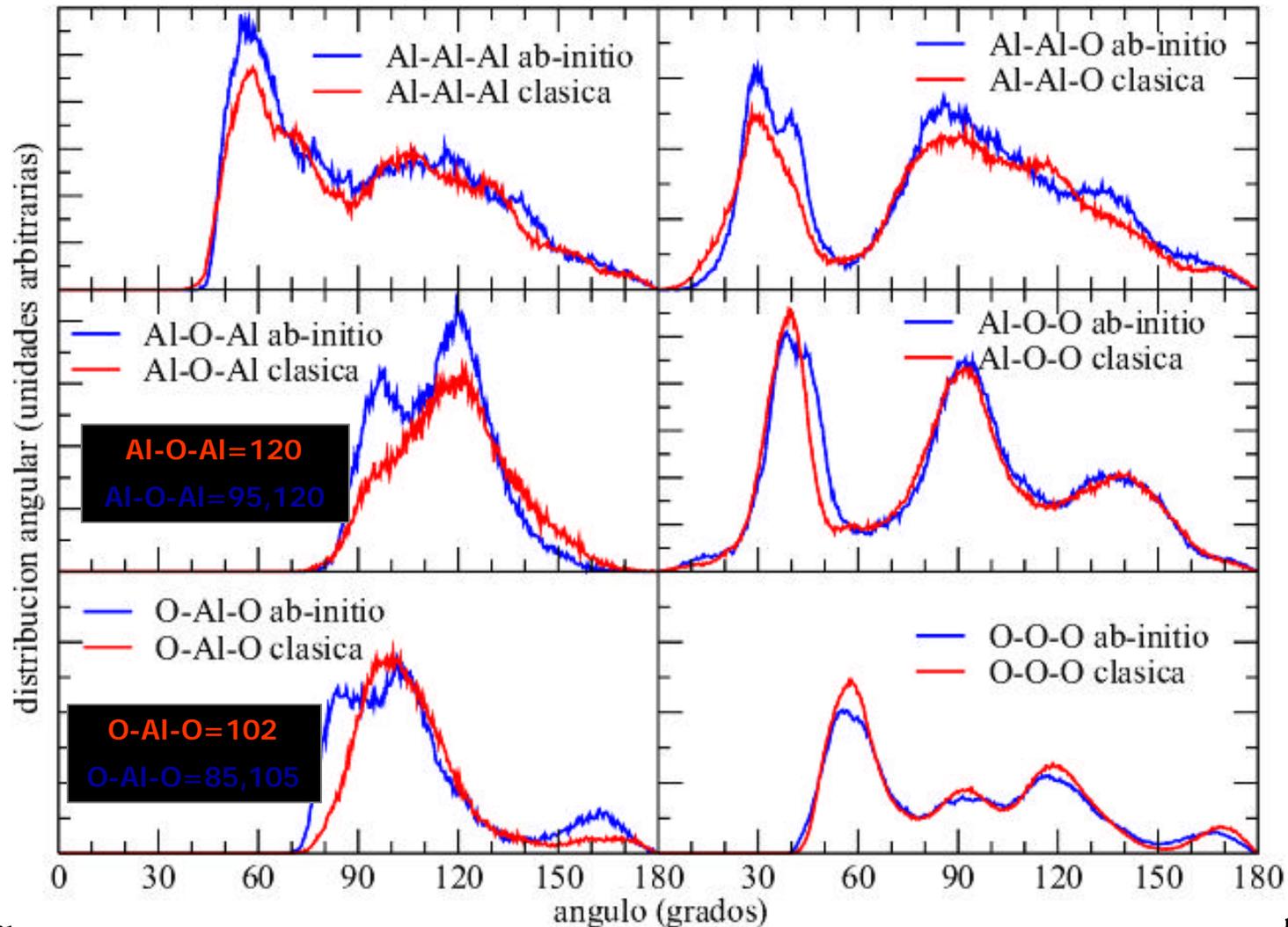
## Dinámica Molecular *ab initio*

- Dinámica molecular *ab initio* mediante VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)
- DFT bajo la aproximación LDA (local density approximation)
- Pseudopotenciales *ultrasoft*
- Energía de corte de 296,77 eV (21,81 Ry)
- Sólo se consideró el punto  $G = (0,0,0)$
- Paso de tiempo de 3 fs para el movimiento atómico

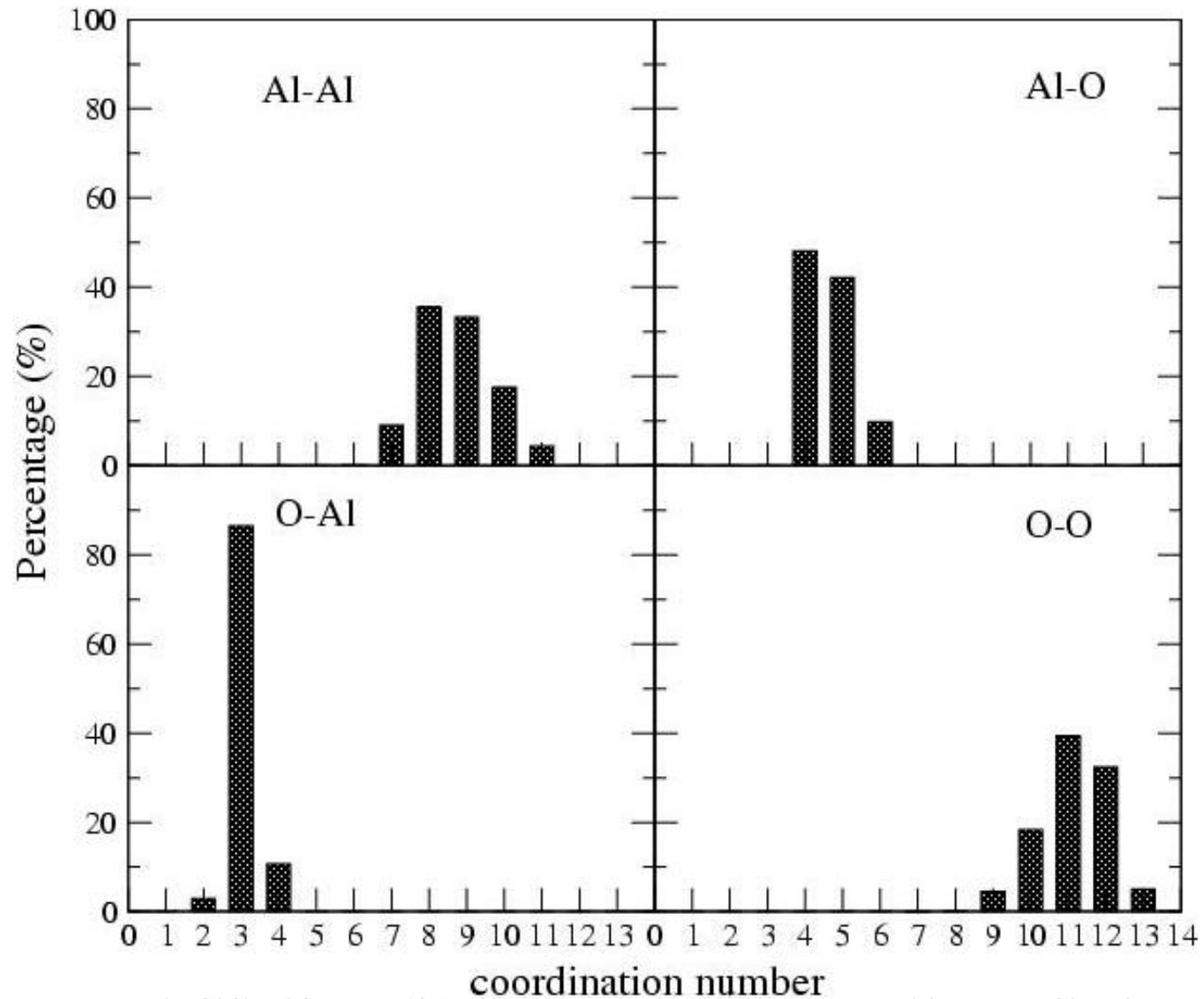
# Función de distribución de pares



# Distribución de ángulos interatómicos



# Distribución de primeros vecinos

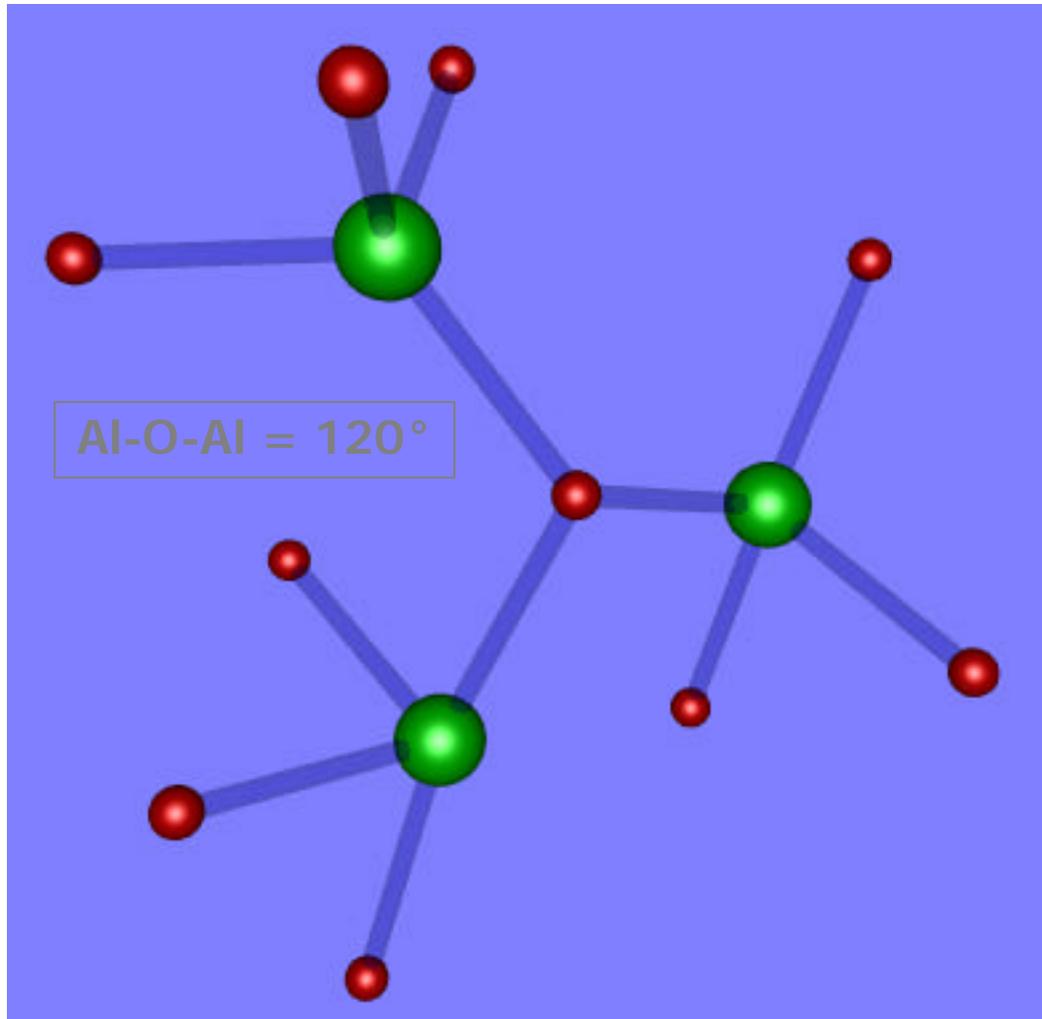


## Análisis de la información estructural

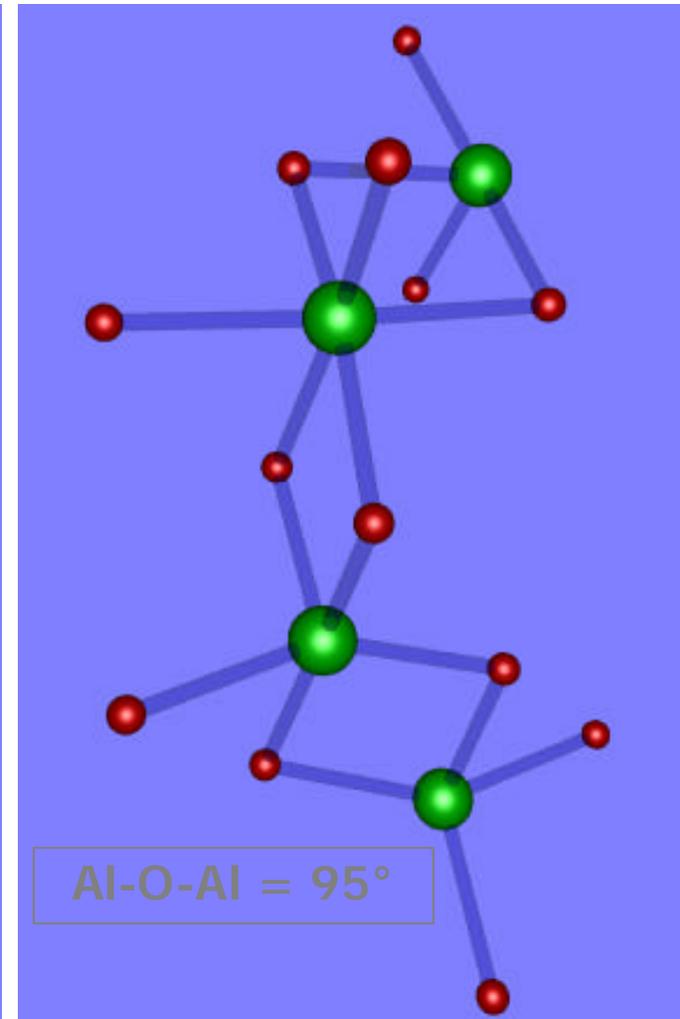
- Long. Interatómicas: Dimensiones de las unidades estructurales básicas
- Núm. coordinación: Constituyentes de estas unidades básicas
- O-Al-O: Geometría de las unidades básicas
- Al-O-Al: Interconexión entre las unidades básicas

$n_{\text{Al-O}}$	Entre 4 y 5
O-Al-O	105° y 85°
Al-O-Al	120° y 95°

# Conectividad

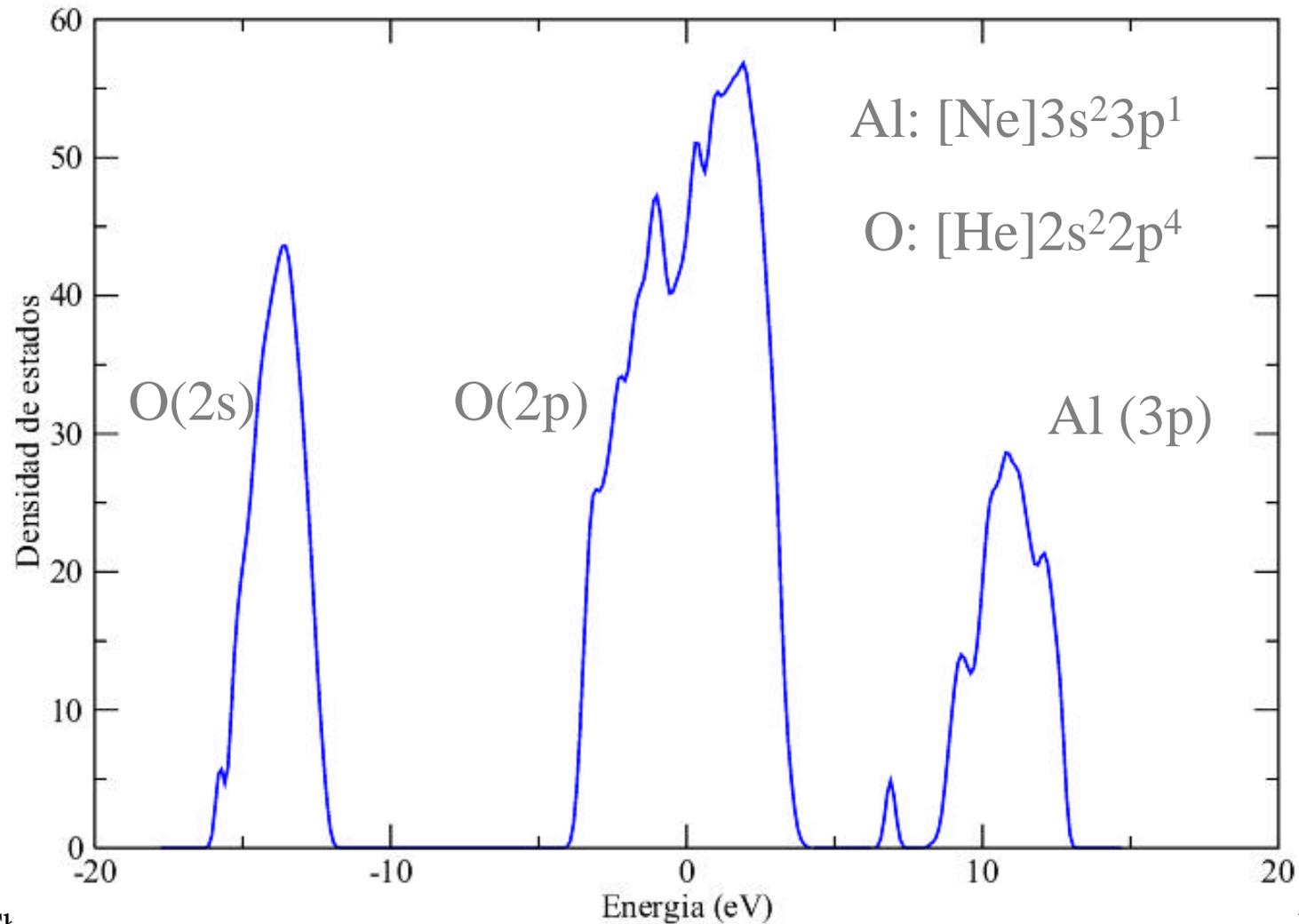


gg/ Charla Esc. Ing., U. de Chile, 20 Mayo '05

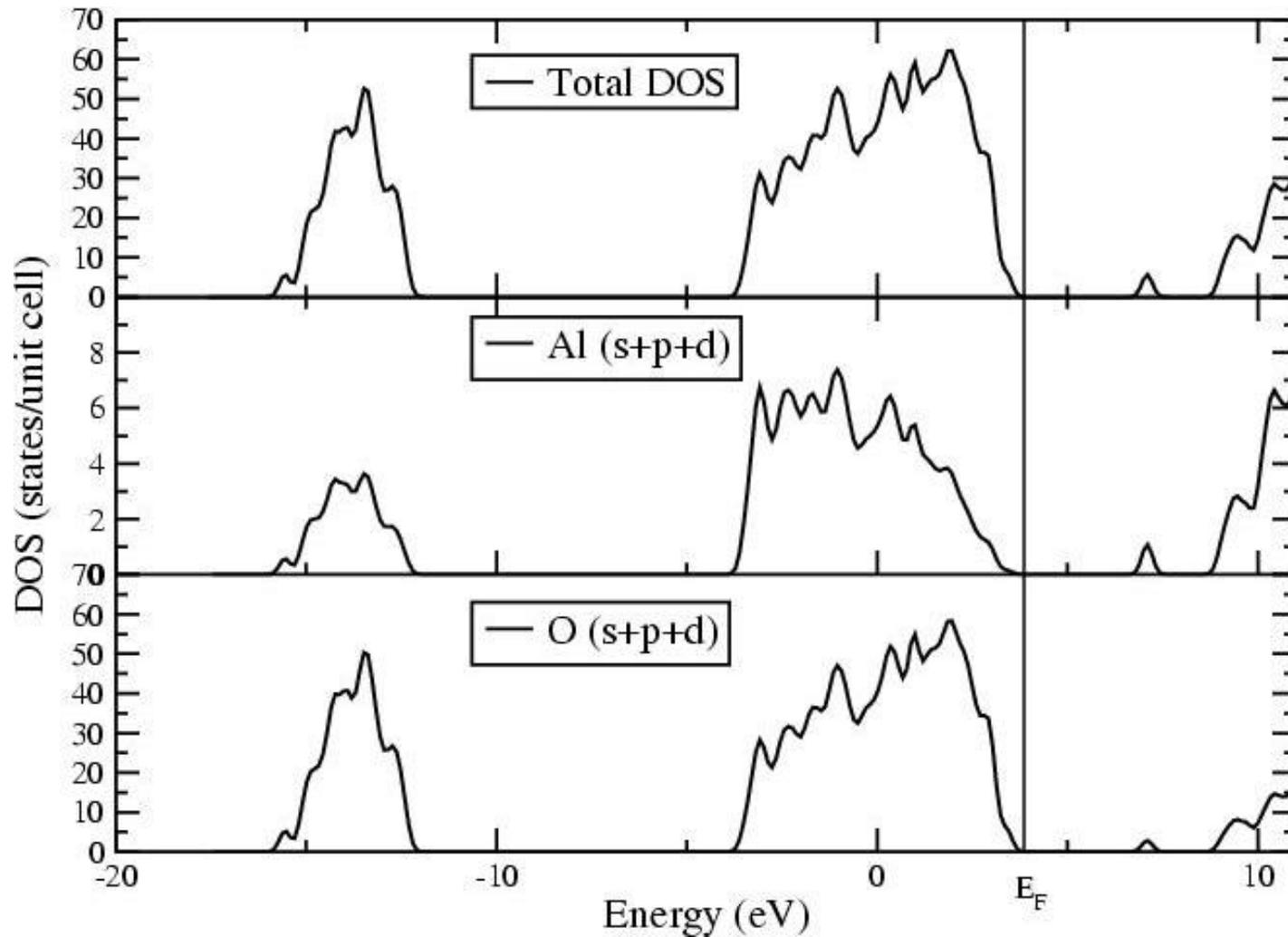


Depto. Física, Fac. Ciencias, U. de Chile

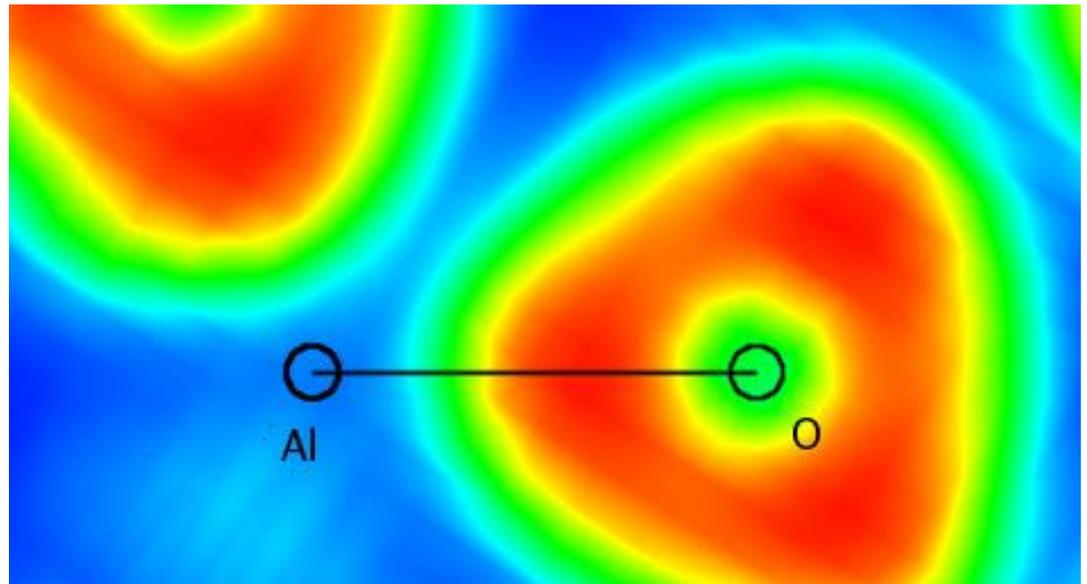
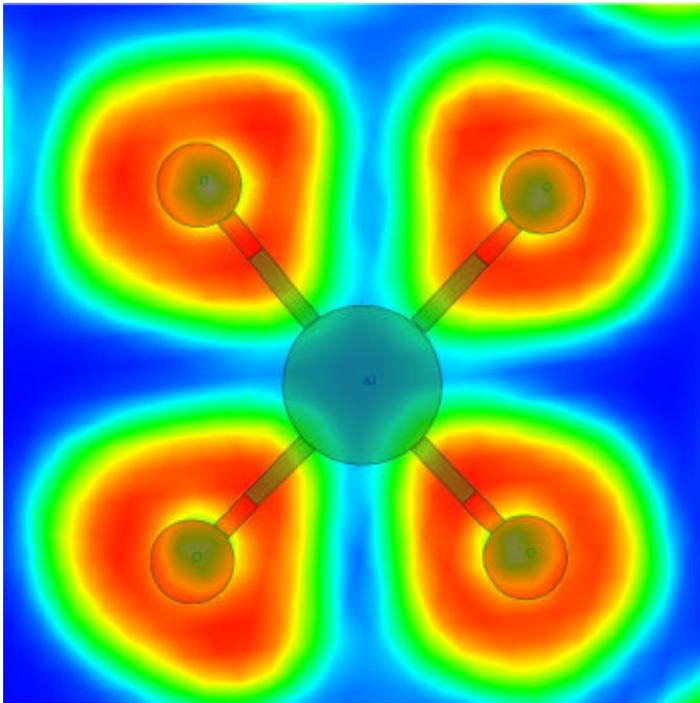
# Propiedades electrónicas: Densidad de estados (DOS)



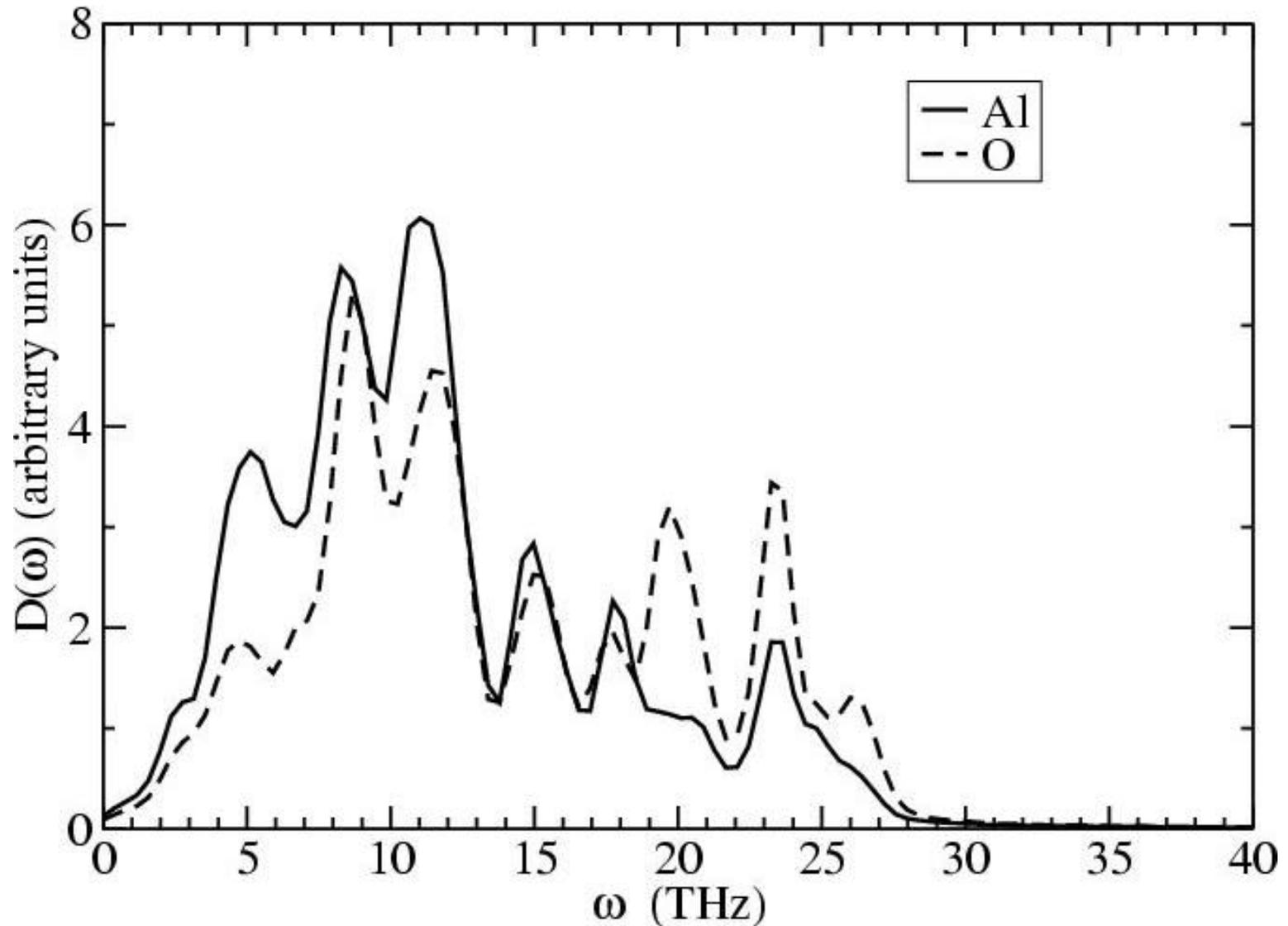
# Densidad de estados: detalle



# Electron localization function



# Densidad de estados vibracionales



# Comparación entre fases de la alumina

Phase	Density g/cm <sup>3</sup>	Al Coordination Number	Bond length Al-O (Å)
amorphous <sup>b</sup>	3.17	4(76%), 5 (22%)	1.76
	3.9	4(23%), 5(51%), 6(21%)	1.77
	4.2	4(15%), 5(21%), 6(64%)	1.79
a, ab-initio <sup>d</sup>	3.17	4(50%), 5(42%), 6(5%)	1.81
liquid <sup>a</sup>	3.17	3(13%), 4(66%), 5(20%)	1.76
gamma <sup>c</sup>	3.66	4(37%), 6(63%)	1.94 +/- 0.3
theta	3.65	4(50%), 6(50%)	1.9 +/- 0.3
alpha	3.98	6 (100%)	1.97

a) PRE **61**, 2723 (2000), Sometido (2004)

b) PRB **65**, 104202 (2002)

c) PRB **65**, 012101 (2002), PRB, por aparecer (2005)

d) Por enviar (2005)

# Conclusiones

- El uso combinado de DM clásica y ab initio permite simular sistemas amorfos en forma eficiente y confiable
- Las unidades estructurales básicas encontradas son los grupos  $\text{AlO}_4$  y  $\text{AlO}_6$
- Dos formas de interconexión de los elementos básicos: Unión por los vértices y unión por las aristas, también en proporciones similares
- Densidad de estados similar a la de la fase cristalina desordenada  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$

# Conclusiones

---

## Proximos pasos:

Simulación de alumina- $\gamma$  a temperatura ambiente. Propiedades de superficie.

Simulación de la oxidación del Al en condiciones experimentales

Estudiar sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  en liq. y amorfo.

Propiedades dinámicas: fonones y ctes. elásticas.

## Búsqueda de la estructura de mínima energía

Debemos calcular la energía total para un gran número de configuraciones consistentes con las especificaciones cristalográficas

Dos maneras como se ha hecho esto:

- 1) en la mayoría de las simulaciones de DM se ha agrandado la celda unidad
- 2) en otras se ha considerado una celda unidad con  $56\text{at}=21\text{ Al} + 32\text{ O}$  como una aproximación tolerable.

### • Nuestra estrategia: reducción de la celda unidad

• En vez de celda unidad cúbica, consideramos la celda primitiva (ya no cúbica), pero con menos átomos

• Notemos que  $(\text{Al}_8\text{O}_{64})/4 = \text{Al}_2\text{O}_{16}$  sólo 40 átomos

• Para obtenerla procedemos así:

• Espinela perfecta,  $\text{Al}_3\text{O}_4$ , tiene 56 at., y la primitiva 14 at.

• Aumentamos esta primitiva tres veces, removemos 2 Al, y obtenemos  $\text{Al}_2\text{O}_3$

• Hay dos vacancias de Al, que pueden estar ambas en posiciones tetraédricas, ambas en octaédricas, o una en tetra y una octaédrica

• Hay sólo 153 configuraciones para las vacancias de los Al (en comparación con las  $10^{10}$  para una celda unidad de 160 at.)

