



Superficies y vacío

ISSN: 1665-3521

alex@fis.cinvestav.mx

Sociedad Mexicana de Ciencia y
Tecnología de Superficies y Materiales
A.C.
México

Aguayo, Aarón; Murrieta, Gabriel

Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO₃

Superficies y vacío, vol. 23, agosto, 2010, pp. 119-122

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94248264024>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO_3

Aarón Aguayo y Gabriel Murrieta

Facultad de Matemáticas, Universidad Autónoma de Yucatán
Periférico Norte, Tablaje 13615, C. P. 97110, Mérida, Yucatán, México
(Recibido: 18 de febrero de 2010; Aceptado: 04 de junio de 2010)

En este trabajo presentamos un estudio de primeros principios del trióxido de tungsteno (WO_3) en las fases ϵ , δ y γ , con el objetivo de establecer cualitativamente las diferencias entre las estructuras cristalinas y electrónicas de este compuesto en las tres fases mencionadas. También presentamos un estudio comparativo entre el ReO_3 y la fase ϵ del WO_3 , para analizar las diferencias entre estos compuestos, los cuales difieren en un electrón de valencia.

Palabras claves: DFT; Estructura electrónica; Propiedades estructurales

In this work we present a first principles study of the tungsten trioxide (WO_3) in the ϵ , δ , and γ phases in order to establish qualitative differences between the crystal and electronic structure of this compound in the three phases. We also present a comparative study with the ReO_3 to discuss the differences between the two compounds, which differ in valence electron.

Keywords: DFT; Electronic structure; Structural properties

1. Introducción

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un óxido metálico que ha sido ampliamente estudiado, principalmente por sus propiedades optoelectrónicas, electrocrómicas, ferroeléctricas y semiconductoras [1-6]. En este compuesto, las propiedades de absorción de fotones pueden ser mejoradas modificando la banda de conducción o la banda de valencia, con el fin de obtener un intervalo de energía adecuado. Debido a estas propiedades el WO_3 es utilizado tecnológicamente de manera importante. En una aproximación simple se puede considerar que el enlace entre el W y los O es iónico, ya que el W cede sus seis electrones de valencia a los átomos de O.

Se sabe, hasta ahora, que el WO_3 adopta cinco fases cristalográficas distintas a medida que la temperatura aumenta, estas fases son: monoclinica o fase ϵ con grupo espacial Pc (C_s^2) de 0 a 230 K; triclinica o fase δ con grupo espacial $P-1$ (C_i^1), de 230 a 290 K; monoclinica o fase γ con grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5), de 290 a 600 K; ortorrómbica o fase β con grupo espacial $Pmnb$ (D_{2h}^{16}) de 600 a 1010 K y tetragonal o fase α con grupo espacial $P4/nmm$ (D_{4h}^7) de 1010 K hasta el punto de fusión [7]. La estructura del estado base del WO_3 , se puede describir como una derivación de la estructura perovskita cúbica ideal del ReO_3 , la cual se encuentra deformada en las esquinas de los octaedros de WO_3 .

En la Figura 1, se muestran la estructura cristalina del WO_3 en su fase ϵ y del ReO_3 . En la estructura del ϵ - WO_3 se observa un desplazamiento del W del centro del octaedro formado por el W y los O y una rotación del tipo Glazer. Los diferentes grados de distorsión de los octaedros están relacionados con las diferentes fases del compuesto. Por otro lado, el ReO_3 es un óxido metálico de transición el cual exhibe una alta conductividad, presenta una estructura cúbica simple ($Pm3m - O_h^f$), la

cual es estable hasta el punto de fusión.

2. Metodología

En este trabajo se usó el método de primeros principios de ondas planas linealizadas y aumentadas con potencial completo [8] (FP-LAPW por sus siglas en inglés), como se encuentra implementado en el software WIEN2k [9]. Para el potencial de intercambio correlación se tomó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof [10]. El muestreo de la zona de Brillouin fue realizado con el método de puntos k especiales, el número de puntos k utilizados por el programa para el cálculo de las integrales necesarias en la irreducible de la primera zona de Brillouin (IBZ) fueron: 12, 18 y 20 puntos, para las fases ϵ , δ y γ , respectivamente. Para el ReO_3 se utilizaron 56 puntos k en la IBZ. Los radios de muffin tin (R_{MT}) fueron: 1.76 u.a. para el W y 1.56 u.a. para el O, en la fase ϵ ; 1.68 u.a. para el W y 1.49 u.a. para el O, en la fase γ ; y 1.73 u.a. para el W y 1.54 u.a. para el O en la fase δ , en el caso del ReO_3 se utilizó un R_{MT} de 1.87 u.a. para el Re y 1.66 u.a. para el O. El criterio de corte fue $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8$. El criterio de convergencia fue en carga y se eligió una diferencia de 1 mRy/u.a., entre dos ciclos de cálculos autoconsistentes.

3. Resultados

Debido a que las fuerzas calculadas con la aproximación GGA resultaron ser muy grandes, cuando las posiciones atómicas experimentales fueron usadas, las coordenadas internas de los átomos fueron determinadas a través de la minimización de las fuerzas totales. Las coordenadas internas que se obtuvieron a través de este proceso se muestran en las Tablas 1, 2 y 3, para las fases ϵ , δ y γ respectivamente. Los parámetros de la red fueron

Tabla 1. Posiciones atómicas (en coordenadas internas) calculadas para WO₃ en fase ε.

Átomo	x	y	z
O	0.2120	0.7080	0.9801
O	0.2891	0.2077	0.0594
O	0.7046	0.7909	0.9804
O	0.7962	0.2910	0.0594
O	0.9986	0.0795	0.7629
O	0.5024	0.4203	0.7769
W	0.9959	0.9878	0.9853
W	0.5038	0.4875	0.5434

Tabla 2. Posiciones atómicas (en coordenadas internas) calculadas para WO₃ en fase δ.

Átomo	x	y	z
O	0.9986	0.0446	0.2093
O	0.0002	0.4557	0.2108
O	0.2923	0.2607	0.2781
O	0.2016	0.2599	0.7414
O	0.2932	0.0316	0.0068
O	0.2930	0.4937	0.9944
W	0.2508	0.0254	0.2807
W	0.2489	0.0283	0.7789

Tabla 3. Posiciones atómicas (en coordenadas internas) calculadas para WO₃ en fase γ.

Átomo	x	y	z
O	0.0003	0.0388	0.2051
O	0.5028	0.5392	0.2085
O	0.0032	0.4600	0.2924
O	0.5001	0.9615	0.2922
O	0.2891	0.2603	0.2809
O	0.2100	0.7606	0.2190
O	0.2103	0.2596	0.7242
O	0.2900	0.7598	0.7759
O	0.2953	0.0428	0.0059
O	0.2936	0.5425	0.4937
O	0.2054	0.4837	0.9931
O	0.2049	0.9835	0.5062
W	0.2530	0.0217	0.2817
W	0.2471	0.5231	0.2184
W	0.2471	0.0266	0.7790
W	0.2524	0.5280	0.7213

conservados con sus valores experimentales, los cuales son: $a = 5.278 \text{ \AA}$, $b = 5.156 \text{ \AA}$, $c = 7.664 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 91.76^\circ$ y $\gamma = 90.00^\circ$ para la fase ε; $a = 7.309 \text{ \AA}$, $b = 7.522 \text{ \AA}$, $c = 7.686 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.85^\circ$, $\beta = 90.91^\circ$ y $\gamma = 90.94^\circ$ para la fase delta; $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.88^\circ$ y $\gamma = 90.00^\circ$ para la fase gama [7].

Nuestros resultados de los cambios en la estructura cristalina, al pasar de ε-WO₃ a δ-WO₃ a γ-WO₃, muestran que los enlaces O-W-O sufren una modificación, tanto en la distancia de separación entre los átomos, como en los ángulos de los enlaces. La distorsión en la estructura cristalina puede ser asociada a los diferentes enlaces entre el W y el O. En los planos de W y O, los enlaces

son del tipo sigma entre los orbitales $2p$ del O y $5d$ del W. En los planos anterior y posterior tenemos solo átomos de O, los cuales tienen enlaces tipo π con el W. Los enlaces O-W-O tienen una distancia menor y otra mayor, esta distancia no es la misma en los tres ejes, también los ángulos no son los mismos en las tres direcciones, los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

En la Figura 2, se presenta la densidad de estados totales, obtenida con la aproximación GGA, del WO₃ en las tres fases aquí estudiadas. En ella se observa que la banda prohibida entre los estados de valencia y de conducción se va cerrando a medida que se recorre de la fase ε a δ y a γ. Los valores de la banda prohibida son

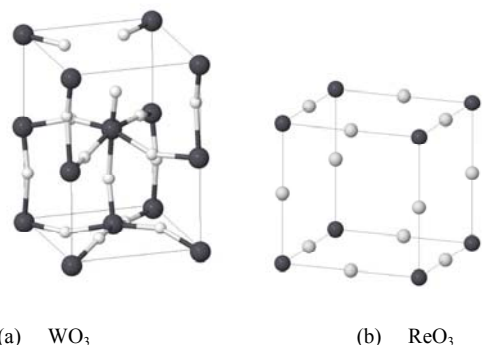


Figura 1. Estructura cristalina a) ϵ -WO₃ y b) ReO₃. Las esferas en color oscuro representan a los átomos de W y las blancas a los átomos de O.

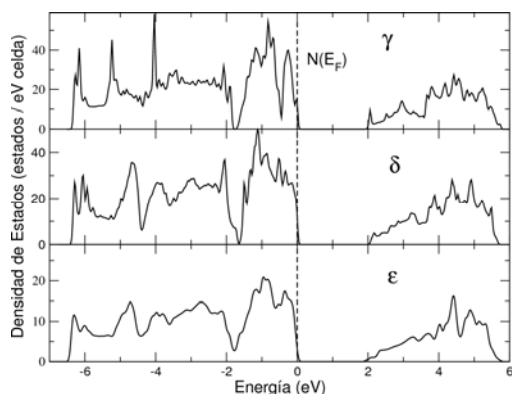


Figura 2. Densidad de estados electrónicos totales de las tres fases estudiadas.

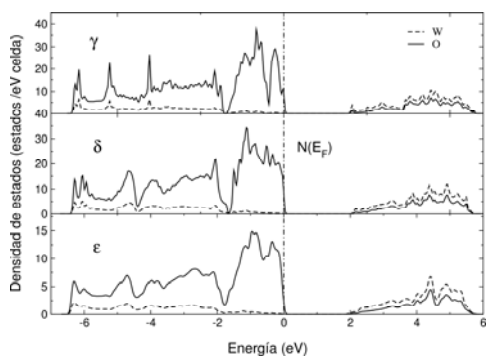


Figura 3. Densidad de estados electrónicos parciales del WO₃ en las tres fases estudiadas.

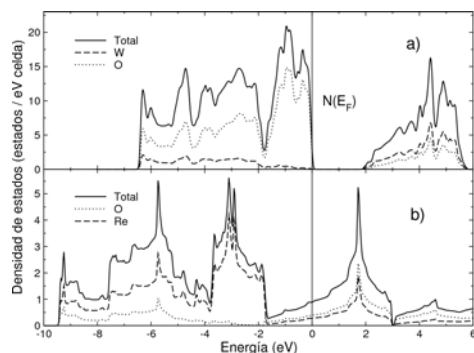


Figura 4. Densidad de estados electrónicos totales y parciales de a) ϵ -WO₃ y b) ReO₃.

2.55 eV para ϵ -WO₃, 2.43 eV para δ -WO₃ y 1.98 eV para γ -WO₃, estos valores se encuentran en buen acuerdo con lo reportado experimentalmente en lo referente al ordenamiento de los valores [11], esto es, el valor de la banda prohibida disminuyen al pasar de la fase ϵ a la fase δ y a la fase γ . En dicho trabajo experimental se muestra que el WO₃ pasa de un color azul claro a un color verde pálido y posteriormente a uno amarillento, al aumentar la temperatura. Sin embargo, cuantitativamente existen diferencias con respecto a los valores experimentales, los cuales son 2.85 eV, 2.6 eV y 2.58 eV para la fases ϵ , δ y γ respectivamente. También se observa que el ancho de banda no sufre grandes cambios a medida que recorremos de ϵ -WO₃ a δ -WO₃ y de δ -WO₃ a γ -WO₃, esto último puede deberse al hecho de que no se esta agregando carga extra, y por lo tanto el cambio en la energía cinética no es grande como para originar una deslocalización de los electrones al pasar a fases de mayor temperatura. En la parte alta de la banda de valencia también se observa una variación de estados, los cuales disminuyen a medida de que se va a fases de mayor temperatura, de igual forma la parte baja de la banda de conducción aumenta a medida que se pasa a fases de mayor temperatura. Debido a que la longitudes de ondas emitidas o absorbidas por el compuesto, dependen de la banda prohibida, los cambios en la misma se ven reflejados en las propiedades ópticas de este compuesto.

En la Figura 3, se muestran las proyecciones de las densidades de estados en las esferas de muffin tin, del O y el W, en las tres fases. En los tres casos se observa que la banda de valencia se encuentra dominada por los estados del O, siendo la contribución del W mínima en los estados cercanos al nivel de Fermi. En la banda de conducción se aprecia una fuerte hibridación entre los orbitales del W (que son mayoritariamente estados 5d) y el O (que son mayoritariamente 2p). La contribución del O a los estados de conducción y de valencia es distinta, con lo cual tenemos que este es un sistema con un fuerte carácter iónico. Estas características se conservan durante los cambios de fase. El cambio más apreciable al cambiar de fase, es en la topología de la densidad de estados, en los estados cercanos al nivel de Fermi, esto se da como reflejo del reacomodo de las densidades de carga al modificarse los enlaces O-W-O.

En la Figura 4, se muestra la densidad de estados totales y parciales del WO₃ en la fase ϵ y del ReO₃. Como se aprecia en dicha figura, la topología de la densidad de estados es diferente entre ambos compuestos. Esta diferencia en la densidad de estados electrónicos, está relacionada con los enlaces entre el O y el metal de transición. La diferencia entre los dos compuestos también se encuentra relacionada con el llenado de la banda de conducción, ya que en el WO₃ la banda de conducción se encuentra vacía, mientras que en el ReO₃, con el electrón adicional, los estados de antienlace del Re que se encuentran en la banda de conducción se llenan parcialmente, teniéndose ahora una

Tabla 4. Distancias (Å) entre los enlaces W-O y O-W (W-O/O-W), en las tres direcciones espaciales.

Fase	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)	D ₃ (Å)
ε	1.84/1.97	1.84/1.99	1.77/2.15
δ	1.87/1.93	1.78/2.14	1.81/2.05
γ	1.78/2.14	1.89/1.92	1.80/2.06

Tabla 5. Ángulos formados por los enlaces O-W-O, en las tres direcciones espaciales.

Fase	Ángulo 1 (grados)	Ángulo 2 (grados)	Ángulo 3 (grados)
ε	164.1	164.2	173.7
δ	161.8	166.3	174.3
γ	161.5	166.4	173.4

banda de conducción parcialmente llena y por lo tanto modificándose los estados electrónicos al nivel de energía de Fermi. La diferencia estructural entre el ε-WO₃ y el ReO₃ se puede explicar en términos de que la probabilidad, de que este electrón extra, se encuentre compartido por los 6 enlaces del oxígeno, sea la misma, lo cual ocasiona que la distancia de los enlaces Re-O sean iguales, teniéndose ahora en el ReO₃ una perovskita cúbica ideal.

4. Conclusiones

El WO₃ es un compuesto que sufre modificaciones en los enlaces O-W-O al pasar de la fase ε a la fase δ y a la fase γ estas modificaciones se ven reflejadas en cambios de la topología de las densidades de estados electrónicos y en el tamaño de la banda prohibida entre la banda de conducción y de valencia. Como resultado de estos cambios, se modifican las propiedades ópticas y semiconductoras del compuesto, los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan cualitativamente con los resultados experimentales. Por otro lado, al hacer un estudio comparativo entre el WO₃ y el ReO₃, los cuales difieren solamente en un electrón de valencia, encontramos que pasa de ser un sistema iónico y semiconductor a un sistema covalente y metálico. Este cambio es debido a la ocupación en la banda de conducción.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACyT, por los proyectos No. 46630-F y 025794.

Referencias

- [1]. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, edited by C.G. Granqvist (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [2]. P.M.S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentals and Applications (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995).
- [3]. S. Zh. Karazhanov, Y. Zhang, L. W. Wang, A. Mascarenhas, and S. Deb, Phys. Rev. B **68**, 233204 (2003).
- [4]. A. D. Walkingshaw, N. A. Spaldin, and E. Artacho, Phys. Rev. B **70**, 165110 (2004).
- [5]. B. Ingham, S. C. Hendy, S. V. Chong, and J. L. Tallon, Phys. Rev. B **72**, 075109 (2005).
- [6]. M. N. Huda, Y. Yan, C. Moon, S. Wei, and M. M Al-Jassim, Phys. Rev. B **77**, 195102 (2008).
- [7]. P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt, J. Phys. Chem. Solids **56**, 1305 (1995).
- [8]. D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).
- [9]. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 1999).
- [10]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [11]. P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt, J. Solid State Chem. **131**, 9 (1997).