



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“Modelación a partir de principios fundamentales de las
perovskitas $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 .”**

TESIS DE INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

Presenta:

Ing. Arnold González Vázquez

ASESOR:

Dr. Luis Fuentes Cobas

Co-asesores:

Dr. María Elena Fuentes Montero

Dr. José Manuel Nápoles

Chihuahua, Chihuahua

Diciembre, 2016

Dedicatoria

Para mi Madre, Marisela y Mercedes, sin ustedes no podría

Agradecimientos

Primeramente a Dios, el cual me dirigió con las personas correctas en los momentos oportunos.

A mi mamá, Avilia Vázquez, y hermana mayor, Marisela González, a Mercedes Basaldúa, por estar conmigo en los momentos más difíciles

A la Dr. María Fuentes, quien me inició y me enseñó a apasionarme por los temas *in silico*.

Al Doctor Fuentes por presentarme la cristalografía, ser positivo y carismático independientemente de las circunstancias.

Al Doctor Nápoles por siempre estar dispuesto a ayudar.

Al M.C Rodrigo Domínguez por ayudarme a encontrar el gusto a Linux y a la computación en general

A mis amigos del Cimav por acompañarme en este camino

A Conacyt por su apoyo y fe en mí. Al Cimav por darme un lugar donde desarrollarme

Cuando bebas agua, recuerda la fuente

Proverbio chino

Índice

1. Introducción	8
1.1 Efecto Jahn-Teller	10
1.2 Dominios	11
2. Marco teórico	14
2.1 Modelos en Química Cuántica	14
2.2 DFT	16
2.3 Pseudopotenciales	20
2.4 Ventajas del DFT	22
2.5 Teoría más allá del DFT: Método de las funciones de Green (Aproximación GW)	24
2.6 Cálculos 'Ab Initio'	26
2.7 Teoría Moderna de la polarización	29
2.8 El concepto de Espin desde el punto de vista cuántico	31
3. Justificación	37
BiFeO ₃	38
4. Hipótesis y Objetivos	40
4.1 Hipótesis	40
4.2 Objetivos generales	40
4.3 Objetivos particulares	40
5. Desarrollo Experimental	41
6. Resultados	42
6.1 Software	42

6.2 Resultados	42
6.3 Abinit	46
6.3.1 Elección del Tipo de Pseudopotencial	46
6.3.2 Pseudopotencial de Trouiller-Martins	48
6.3.3 Optcell	49
6.3.4 Ionmove	49
6.3.5 ISCF	50
6.3.6 Movimiento manual de los átomos de Titanio	52
6.3.7 R3c (20 átomos)	53
6.3.8 Celda de 40 átomos (iscf 7, pseudopotenciales Trouiller-Martins)	55
6.3.9 R3c (10 átomos)	59
Optimización de la celda	62
6.4 Densidad de Estados NBTO	65
6.5 BiFeO₃	67
6.5.2 Estructura centro-simétrica del BiFeO ₃	69
7. <i>Discusión de los resultados</i>	71
8. <i>Conclusiones</i>	76
8. <i>Referencias</i>	77

Índice de figuras

Figura 1. Lazo típico de Histéresis Ferroeléctrica	8
Figura 2. Arreglo atómico de una perovskita	9
Figura 3. Dinámica de los Dominios con un campo eléctrico aplicado	12
Figura 4. Relación entre potencial y densidad electrónica	18
Figura 5. Distribución de densidades de carga de los electrones de valencia y de los 'core'	21
Figura 6. a) cadena unidimensional de aniones y cationes alternantes en una celda de tamaño 'a', con una distancia $a/2$ entre iones. b) Debido al efecto de un campo eléctrico los cationes se desplazan una distancia 'd' a la derecha.	28

Índice de tablas

Abreviaturas

Resumen

En el presente trabajo, se realizaron estudios teóricos de las perovskitas BiFeO_3 y $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. El BiFeO_3 presentó propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas acopladas, mientras que el $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ es una solución sólida desordenada en el sitio A.

El análisis teórico está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad, empleando los paquetes computacionales *Abinit* y *Quantum Espresso*.

Los resultados obtenidos fueron el número de ondas planas, número de puntos k y pseudopotencial que logran describir correctamente a los diferentes sistemas.

Se demostró que el $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ se puede describir correctamente mediante una secuencia de planos de Bismuto y Sodio alternantes en la dirección de la diagonal principal, así mismo se obtuvo la contribución de cada átomo a los estados de valencia y conducción mediante la densidad de estados, además de su *band gap*. La polarización espontánea se logró obtener mediante el formalismo de la fase de Berry obteniendo un valor cercano al medido experimentalmente.

Para el BiFeO_3 , la densidad de estados de cada uno de los átomos es obtenida, en su estructura centro simétrica y relajada. La densidad de estados muestra las contribuciones de cada spin, indicando un comportamiento antiferromagnético. Mediante un estudio de convergencia de la polarización se pudo comprobar el acoplamiento entre el carácter anti ferromagnético y el ferroeléctrico. La polarización espontánea predicha coincide con estudios teóricos previos y con valores experimentales reportados.

Abstract

1. Introducción

Un ferroeléctrico es un material aislante que tiene dos o más estados estables con una polarización eléctrica diferente de cero sin la aplicación de un campo eléctrico externo. Para que el sistema se considere ferroeléctrico debe de ser posible conmutar entre dos de estos posibles estados con un campo eléctrico externo (Figura 1) [1].

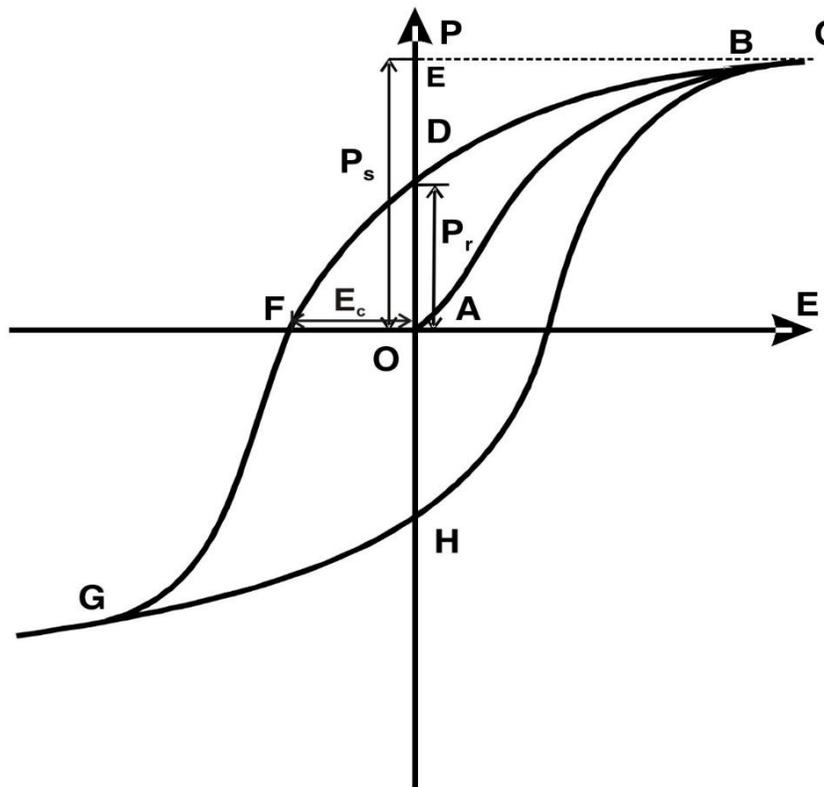


Figura 1. Lazo típico de Histéresis Ferroeléctrica

Para que un material pueda exhibir una polarización espontánea debe existir un arreglo no centro-simétrico de los iones.

Una estructura ferroeléctrica generalmente puede ser considerada como una derivación de una fase centro-simétrica, por ende, no eléctricamente polar. El ejemplo más representativo de tal arreglo es la estructura perovskita:

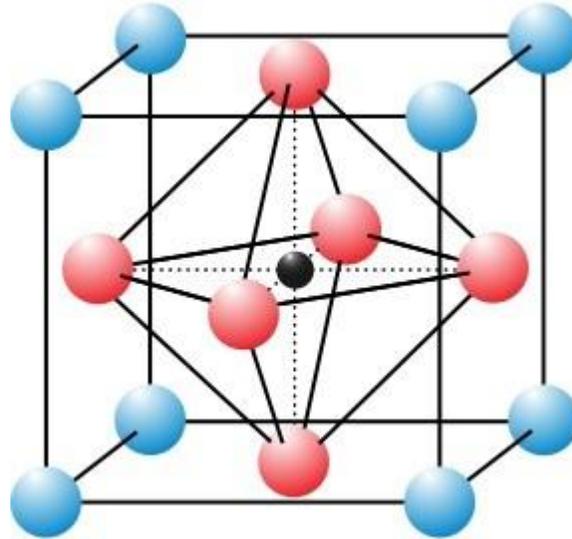


Figura 2. Arreglo atómico de una perovskita

La fórmula general de una perovskita es ABX_3 , donde A es el átomo que se encuentra en las esquinas, B se localiza en el centro de la estructura y X en cada cara del arreglo; muy comúnmente el átomo que se encuentra en el centro de la cara es oxígeno. Tomando en cuenta este arreglo, se forma un octaedro alrededor del átomo central. En el caso de la perovskita no centro-simétrica, los cationes A o B se mueven con respecto a los oxígenos, lo que genera una polarización debido al momento de dipolo eléctrico que se crea con este movimiento.

Si los enlaces en una perovskita cúbica fueran puramente iónicos y los radios iónicos estuvieran perfectamente relacionados, esta estructura tendría un empaçado ideal, la permanecería centro-simétrica, por ende, no mostraría signos de ferroelectricidad. Lo anterior se debe a que la fuerzas Coulómbicas de largo alcance favorecen el estado ferroeléctrico, mientras que las repulsiones, de corto alcance, entre las nubes electrónicas de los iones vecinos favorecen el

surgimiento de una estructura cubica no polar [2]. Los cambios en los enlaces químicos que permiten estabilizar estructuras distorsionadas son clasificadas como un efecto de de Jahn-Teller segundo orden.

1.1 Efecto Jahn-Teller

El conocimiento que se tiene de muchas de las propiedades de los sólidos está basado en la premisa de que el movimiento de los electrones que se encuentran orbitando a los iones es independiente del movimiento que puedan presentar los núcleos, esta premisa se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer [3]. Esta aproximación equivale a suponer que el movimiento electrónico es demasiado rápido en comparación con el nuclear. Equivalentemente, se puede interpretar como el hecho de que las excitaciones de la red (fonones) son de menor energía que las energías de las excitaciones electrónicas [3].

Si existe una degeneración orbital en los estados electrónicos (solo puede ocurrir en estructuras de alta simetría) entonces la condición anterior no se satisface, es por esto que, a los efectos Jahn-Teller, se les conoce como correcciones a la aproximación de Born-Oppenheimer [4].

El mecanismo básico para que se presente el efecto Jahn-Teller es el hecho de que un desplazamiento de los iones ligandos puede cambiar el campo cristalino que actúa sobre el ion Jahn-Teller activo. Si estos iones activos están presentes en la red cristalina en concentraciones suficientemente altas (de alrededor de uno por celda unitaria), todo el cristal puede llegar a ser inestable con respecto a las distorsiones, debido al efecto cooperativo de estas influencias [5]. Estas interacciones traen una serie de transiciones de fase, llevando a un

alineamiento paralelo de las distorsiones (conocidas como ferrodistorsiones) o a un arreglo geométrico más complejo (antiferrodistorsión). En el caso de la ferrodistorsión todo el cristal tiene la misma dirección de distorsión que un solo ion tendría, y en el caso más simple sería del tipo positivo o negativo, pudiendo cambiar entre estos dos estados [5].

El efecto Jahn-Teller se clasifica de dos maneras [4]:

- Primer orden: se da debido a estados energéticos degenerados y dan como resultado distorsiones de la estructura muy pequeñas. Es decir, este efecto se debe a que, orbitales moleculares incompletos con la misma simetría, están doble o triplemente degenerados.
- Segundo orden: se da en estados que técnicamente no son degenerados, pero están cerca en energía. Es decir los orbitales moleculares están llenos, pero la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO es muy pequeña. Dependiendo de la naturaleza de los orbitales esto causará una gran deformación [5].

En síntesis, el efecto Jahn-Teller es una transición de fase la cual tiene como fuerza motriz la interacción entre los estados electrónicos de una de las especies iónicas constituyentes de un sólido y las vibraciones colectivas de la red cristalina (fonones). Esta transición puede ser de primer o segundo orden, en ambos casos involucra una distorsión que disminuye la simetría de la red cristalina y una división de las energías de los estados electrónicos.[4]

1.2 Dominios

Este mecanismo de conmutación se explica con base en un modelo de dominios ferroeléctricos. De manera muy sucinta, el mismo considera que en cada

dominio los momentos de dipolo eléctrico están orientados en la misma dirección, reforzándose, pero cada dominio puede tener diferentes direcciones [2]. Estos se encogen o agrandan a través del movimiento de sus paredes.

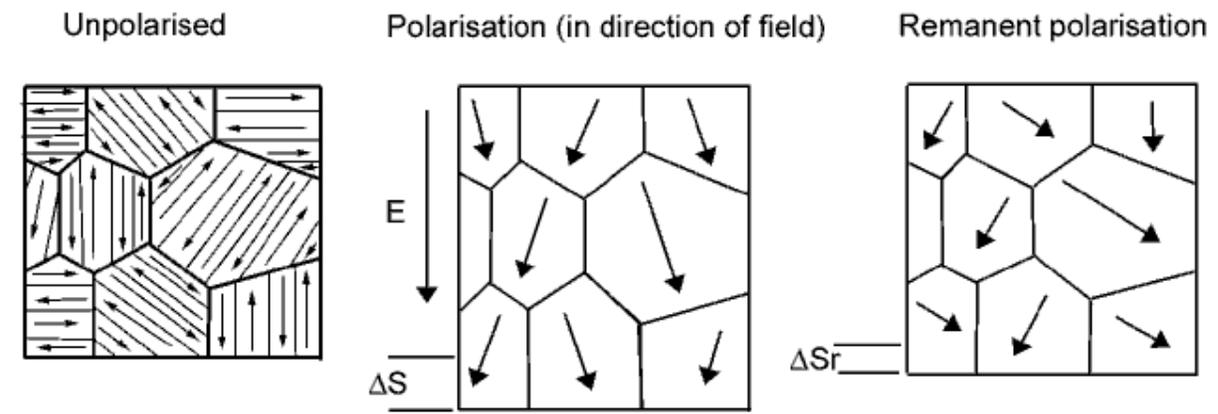


Figura 3. Dinámica de los Dominios con un campo eléctrico aplicado

Como se ve en la Figura 3, existe una saturación en el valor de la polarización: por más campo que se le aplique ya no cambia el valor. A este valor se le llama “polarización de saturación”. Al quitar todo el campo aplicado, existen dominios que no regresan a su estado original, quedando una polarización de remanencia. El campo coercitivo es la cantidad de campo que es necesario aplicar para dejar en cero el valor de la polarización. Estos son los 3 parámetros que debe uno poder leer sin dificultad en estos lazos de histéresis [2].

En todos los materiales ferroeléctricos, la polarización espontánea se debe a las posiciones de los iones en la estructura cristalina. Una polarización espontánea solo se puede presentar en los cristales con un grupo espacial polar [3].

2. Marco teórico

2.1 Modelos en Química Cuántica

En el año 1926, Schrödinger desarrolló la ecuación que domina la teoría ondulatoria de la mecánica cuántica, siendo cercana a esta fecha la formulación matricial realizada por Heisenberg. Esta última es de mayor complejidad y menos intuitiva, respecto a la formulación con ecuaciones diferenciales [6] .

La ecuación de Schrödinger puede ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde:

H es el operador Hamiltoniano, el cual es la suma de los operadores energía cinética y potencial del sistema.

Ψ representa la función de onda.

E es la energía del sistema al tener una función de onda definida.

La función de onda, tal como se obtiene de la ecuación anterior, no tiene significado físico. Es el *módulo* de la función la que conlleva un concepto más tangible: ésta nos da el valor de la probabilidad de encontrar al electrón en un lugar dado y en un instante determinado. La anterior definición se extiende naturalmente al concepto de densidad electrónica, la cual nos dice la distribución de carga como función de las coordenadas espaciales y temporal [7].

Existen restricciones para poder obtener una función de onda que sea aceptable para poder predecir situaciones físicas reales [8] :

- La función de onda solo puede tener una correspondencia uno a uno con las coordenadas que la definen.
- No pueden llegar a tener valores infinitos en ninguna región del espacio.
- La función debe ser continua, pero la derivada puede ser continua por partes.

Además de lo anterior debe tener en cuenta la anti simetría de los fermiones y la simetría para el caso de bosones.

La ecuación anterior funciona con un buen grado de exactitud en el caso del átomo de hidrogeno, ya que reproduce los resultados encontrados por Bohr. Usando la versión generalizada de Dirac, también se pueden explicar la mayoría de los resultados obtenidos mediante espectroscopía, pero todo dentro del átomo de Hidrogeno [9]. El problema se resume muy bien con una frase que se le adjudica a Dirac (1920-1984):

“Las leyes fundamentales para el tratamiento matemático de una gran parte de la física y de la Química entera está completamente determinada, la dificultad radica en la aplicación de estas leyes lo que lleva a que las ecuaciones sean demasiado difíciles para resolver”.

En este punto de la historia es cuando comienzan a surgir los primeros químicos cuánticos, aquellos que teniendo las bases de la ecuación de Schrödinger intentaron aplicar métodos aproximados a moléculas y sistemas de átomos con más de un solo electrón [10]. Entre los métodos más destacados está el que detallamos a continuación.

2.2 DFT

Antes de comenzar directamente a hablar del DFT, debemos subrayar que, técnicamente, la siguiente ecuación es la que debemos resolver al tomar en cuenta n cuerpos interactuando:

$$H_{\text{tot}}\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, r_3\sigma_3, \dots, r_n\sigma_n) = E \Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, r_3\sigma_3, \dots, r_n\sigma_n)$$

Donde r_i y σ_i se refiere a las coordenadas espaciales y de spin de cada electrón.

Existen múltiples aproximaciones que son necesarias para disminuir su complejidad inherente. Se deben hacer aproximaciones para poder comenzar a trabajar con el problema. La más simple es tomar en cuenta la diferencia en las masas de los núcleos y electrones: un electrón es alrededor de 1830 veces más ligero que un protón, por lo que se mueve a velocidades mucho mayores que su contraparte positiva. Por ello, lo que se hace es suponer un estado en el que los núcleos tienen sus componentes espaciales fijas, por lo que su energía cinética es cero. A esta aproximación se le conoce como *aproximación de Born-Oppenheimer* [3].

Ahora bien, el DFT no fue la primera teoría que intentó resolver el problema de los muchos cuerpos [3] el modelo de *Hartree-Fock (HF)* inicio con esta tendencia. Pero como venimos diciendo, se deben hacer suposiciones para reducir la complejidad de tan vasto problema, por lo que ellos suponen que la función de onda del sistema de muchas partículas se puede expresar como un producto de todos los orbitales de un solo electrón que conforman el sistema [8]:

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, r_3\sigma_3, \dots, r_n\sigma_n) = \psi_1(r_1\sigma_1) \psi_2(r_2\sigma_2) \psi_3(r_3\sigma_3) \dots \psi_n(r_n\sigma_n)$$

La ecuación anterior no toma en cuenta que la función de onda debe poder ser anti simétrica ante la conmutación de la posición de dos electrones, por ellos se usa el formalismo de los determinantes de Slater :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, r_3\sigma_3, \dots, r_n\sigma_n) = (1/(N!)^{0.5}) \det (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \dots \psi_n)$$

Este modelo tiene mucho significado histórico[8], pero conforme se va requiriendo más exactitud en los cálculos, se va tomando el método de Hartree-Fock como el punto de partida para sistemas más complejos. Esto justifica la existencia de métodos con filosofías diferentes.

El programa ABINIT, está basado en el DFT, por lo que es conveniente saber qué es lo que está formulando y el porqué la mayoría del software del estado sólido y de química computacional trabajan con base en este método.

La idea básica de HF es seguir usando las funciones de onda como elemento primordial a la hora de trabajar el sistema cuánticamente. La misma se basa en la lógica de que la mecánica ondulatoria se basa en resolver las ecuaciones de Schrödinger para obtener esta función. Pero se debe recordar algo: la función de onda tal como es no tiene un significado físico. El módulo da la probabilidad de encontrar al electrón en una posición y tiempo dado, lo que se interpreta como la densidad electrónica. Así, esta última es un valor mucho más fácil de interpretar y que sí tiene relación física directa con los demás conceptos que se usan cotidianamente en física y química [6].

La teoría de Funcional de la Densidad muestra que la energía del estado basal del sistema de muchas partículas puede ser expresada como un funcional de la densidad de un cuerpo; la minimización de este funcional permite tener las propiedades del estado basal. El éxito de esta teoría se basa en su formulación rigurosa y en la posibilidad de dar mejores resultados debido al encontrar, con cada vez mayor exactitud, el funcional a ser minimizado [11] .

El punto fuerte del DFT es la posibilidad de obtener una ecuación de un solo electrón, similar a la de Schrödinger, con un potencial local efectivo para el estudio de la densidad electrónica de un sistema con muchos electrones.

Teorema de Hohenberg-Kohn:

“Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica del estado base de un sistema con N electrones y el potencial externo actuando en él [11]”.

Lo anterior conlleva que el conocimiento del potencial en el que se mueven los electrones determine la función de onda y esta a su vez la densidad electrónica; por lo que existe un funcional que relaciona al potencial externo a su densidad y viceversa.

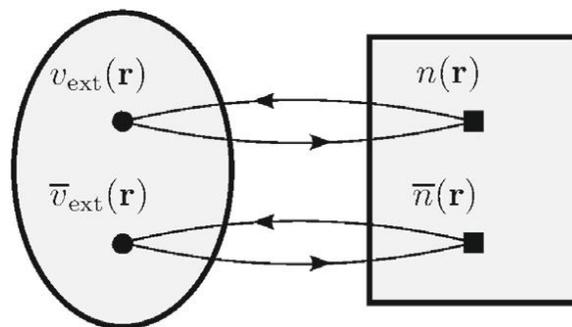


Figura 4. Relación entre potencial y densidad electrónica

Hasta este punto es donde llega el teorema de Hohenberg-Kohn, ahora necesitamos un método para poder hacer cálculos y estimaciones. Para esto es la ecuación de Kohn-Sham (KS), gracias a la cual, el mismo Kohn del teorema anterior, ganó el premio nobel de Química en 1998.

El punto clave de la ecuación de KS es la suposición: *para cada densidad electrónica no uniforme del estado basal generado por un sistema de electrones interactuando, existe un sistema de electrones que no interactúan entre sí con la misma densidad no uniforme*. El sistema que no interactúa es llamado sistema de Kohn-Sham. Al cumplirse lo anterior, la densidad del estado base puede descomponerse como la suma de las contribuciones de los N orbitales mono-electrónicos independientes [6].

La base de la teoría de Kohn-Sham es el hecho de poder reducir el problema de múltiples electrones interactuando entre sí a uno donde un potencial externo al de electrones no interactuantes es sustituido por un potencial efectivo local, siempre que ambos casos compartan la misma densidad electrónica.

La interacción entre electrones es la parte que impide que exista una solución exacta para el problema de los múltiples electrones. La estrategia más usada es separar las contribuciones electroestáticas (el término de Hartree) del término de correlación y del de intercambio. En orden de importancia ponderada o de la cantidad de contribución a la energía que cada término introduce, primero está el término de Hartree, después el de intercambio y por último el de correlación. El término de Hartree es conocido exactamente, debido a ser la energía electroestática clásica; el término de intercambio también puede ser determinado exactamente, pero por razones de complicaciones computacionales es comúnmente aproximado. Al final la parte del problema de los múltiples electrones

que no es posible determinar quedan envueltos en el término de correlación. Este es el término que es objeto de mayor investigación actualmente.

Las ecuaciones de Kohn-Sham fueron propuestas como alternativas al método de Thomas-Fermi. En este método, el término de la energía cinética se aproxima como un término local de la densidad. Esto solo servía para sistemas en los que la densidad varía suavemente (debido a que la energía cinética tiene un carácter no local) [12].

La diferencia más grande entre las ecuaciones de Kohn-Sham y las de Hartree es el potencial efectivo, debido a que este incluye los términos de correlación e intercambio [12]. El costo computacional de realizar un estudio mediante DFT es similar al de realizar uno mediante Hartree, pero mucho menor que mediante Hartree-Fock.

2.3 Pseudopotenciales

El punto de partida de la teoría de los pseudopotenciales es el hecho de que los estados electrónicos pueden ser divididos en estados de coraza y estados de valencia. Mientras los primeros casi no se dan cuenta del hecho de que forman un material, los de valencias están afectados enormemente por este hecho; si se está interesado en las propiedades eléctricas, los estados de valencias son los relevantes. Por ello, dentro de esta teoría, solo los electrones de valencia son manipulados, dejando a los electrones en la coraza y el núcleo como una sola entidad cargada [13].

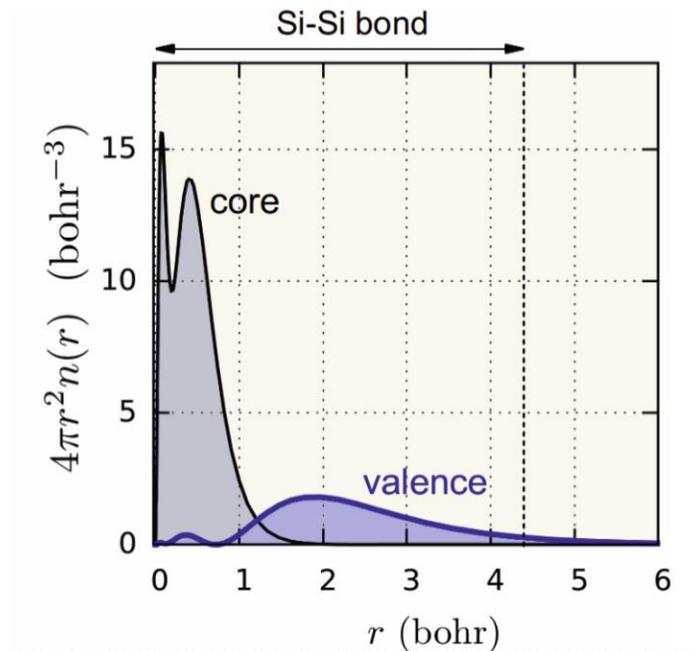


Figura 5. Distribución de densidades de carga de los electrones de valencia y de los 'core'

En la Figura 5 se pueden ver la distribución de densidades de carga de los electrones de valencia y de los electrones más cercanos al núcleo. En ella podemos observar la distancia entre silicio y silicio (que es la que se encuentra experimentalmente). Como se puede observar, las densidades de los electrones *core* están localizados muy cerca del núcleo y la densidad de los de valencia están distribuidas a distancias lejos del núcleo y más cercanos al siguiente átomo de silicio, por lo que son los más probables que puedan llegar a formar enlace.

Para los estados de valencia se generan pseudofunciones de onda, los cuales conllevan a adicionar al hamiltoniano un potencial repulsivo. La combinación de este potencial con el original, el cual es atractivo, es lo que se le llama pseudopotencial [12]. Esta es una función que varía suavemente. Al aplicar dicho método las energías de los estados de valencia obtenidas son iguales entre el potencial real y el pseudopotencial. Además de esto, la pseudofunción de onda es

equivalente a la real, fuera de un radio conocido como radio de corte r_c . El pseudopotencial construido de esta manera comparte las mismas propiedades de dispersión de aquellos potenciales reales sobre el rango de energías de los estados de valencia. Estos resultados justifican el por qué la estructura electrónica de electrones de valencia fuertemente ligados puede ser descrita empleando un modelo de tipo electrón casi-libre con potenciales débiles [12].

En la práctica una buena elección de r_c producirá un adecuado pseudopotencial, en forma tal que las correcciones entre estados de coraza y valencia pueden ser despreciadas.

2.4 Ventajas del DFT

Las razones por las cuales se escogió usar programas de cómputo científico basados en DFT, algunas de las ventajas son:

Transferibilidad: una ventaja importante de usar técnicas de modelación basadas en DFT es el grado de universalidad que presenta esta teoría, lo que se traduce en poder usar la misma técnica para describir múltiples clases de materiales. Esto conlleva un ahorro de tiempo y un mayor grado de practicidad, debido a que no es necesario tener que aprender varios tipos de metodologías dependiendo del tipo de material que se esté estudiando.

Simplicidad: Las ecuaciones de Kohn-Shan son relativamente sencillas, al evocar la forma de la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica; además de que la estructura y filosofía del DFT se basa en pensar en los electrones como partículas independientes tomando en cuenta un potencial efectivo, lo que

presenta una ventaja desde el punto de vista de la conceptualización y visualización de las ideas.

Confiabilidad: Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden llegar a producir resultados que difieren de los obtenidos experimentalmente por pequeños porcentajes, además de que en algunos casos puede predecir resultados confiables, a pesar de no tener en ese momento el material desarrollado experimentalmente que lo respalde.

Además de los anteriores puntos es necesario aclarar un punto que puede tomarse a la ligera inicialmente. El DFT no es capaz, actualmente, de predecir todos los fenómenos que se presentan en los sólidos o en las moléculas. Por ejemplo, en los sólidos el DFT da un valor del *band gap* que se aleja del valor experimental, en algunos casos inclusive en el orden de los eV. En las moléculas no describe correctamente las fuerzas de van der Waals, múltiples tipos de transiciones electrónicas y sus correspondientes cambios de energía. A pesar de esto, el DFT se sigue usando normalmente, inclusive para estos fenómenos. Pero no se usa como único método que lleve desde el planteamiento del problema a una comparación directa con el experimento, sino como el primer cálculo que se debe realizar y cuya salida será alimentada a otro método de cálculo más sofisticado y enfocado a la problemática particular del material o fenómeno.

Todo lo anterior lleva como consecuencia hacerse el cuestionamiento: ¿solo hace falta que se desarrollen mejor los algoritmos, que aumente la capacidad computacional y eventualmente será posible describir todos los fenómenos microscópicos a través de un modelo puramente teórico sin la necesidad de introducir valores de referencia experimental?

Conforme aumenta el número de átomos consecuentemente también lo hace el tamaño del espacio configuracional y lo hace de manera exponencial, debido a esto es de esperar que se puedan presentar nuevas estructuras y propiedades que serán muy difíciles de predecir.

2.5 Teoría más allá del DFT: Método de las funciones de Green (Aproximación GW)

En las últimas décadas un método que ha sido extensamente estudiado y desarrollado ha sido es desarrollar el problema de los múltiples electrones a través de las funciones de Green de una partícula $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$. Las funciones de Green representan la probabilidad de que electrón se encuentre en \mathbf{r} a un tiempo t dado el hecho de que este un electrón en \mathbf{r}' en un tiempo igual a 0 [14].

Al conocer la función de Green del sistema de múltiples cuerpos, es encontrada la energía total, la densidad electrónica, la densidad de estados, excitaciones electrónicas y cualquier propiedad de interés.

En el dominio de la energía, la función de Green es la solución de la ecuación del tipo de Schrödinger:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) - E \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E) G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E) d\mathbf{r}'' = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Donde el termino $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E)$ es el operador de la auto-energía, el cual es no local, no hermitico y dependiente de la energía [15].

Las funciones de Green son conocidas de manera exacta para sistemas de electrones no interactuantes, al igual que para aproximaciones de una sola partícula como las de Kohn-Sham. Estas toman la forma de:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_n \frac{\varphi_n(\mathbf{r})\varphi_n(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_n}$$

Donde $\varphi_n(\mathbf{r})$ son las soluciones de la ecuación para una sola partícula y ϵ_n los correspondientes autovalores [16].

Una vez conocidas las funciones de Green G_0 para un sistema de referencia, las funciones de Green G necesarias pueden ser obtenidas mediante teoría de la perturbación de múltiples cuerpos mediante la ecuación de Dyson:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; E) \Delta\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; E) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; E) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

El problema ahora es el de calcular la energía auto-consistente, término en el cual están incluidos todos los efectos de correlación e intercambio. Una manera de hacerlo es mediante la aproximación GW (Hedin, 1965)^{***}, el cual consiste en mantener el primer término en una expansión de la energía auto-consistente en términos de una interacción Coulómbica W apantallada de manera dinámica:

$$\sum_{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = i \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E + E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) dE'$$

La función de polarización es:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) = -iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E)$$

A partir de la función de polarización se puede conocer como la interacción de apantallamiento se relaciona con la interacción Coulómbica pura mediante:

$$W(r, r'; E) = v_2(r, r') + \int \int W(r, r_1; E) P(r_1, r_2; E) v_2(r_2, r') dr_1 dr_2$$

Las 3 ecuaciones anteriores pueden ser resueltas de manera auto consistente [3]. Es importante remarcar el hecho de que cada una de estas funciones de 2 puntos depende de 6 variables espaciales y una variable dependiente de la energía o el tiempo. Estas ecuaciones son muy demandantes desde el punto de vista computacional.

La última ecuación también puede ser expresada mediante la expresión:

$$W(r, r'; E) = \int \int \epsilon^{-1}(r, r_1; E) v_2(r_1, r') dr_1$$

En la mayoría de las implementaciones del GW se suele remplazar la verdadera función de Green G por la que representa al sistema sin interacción G_0 . Se ha encontrado que solo el procedimiento GW reproduce todas las contribuciones energéticas individualmente, pero la energía potencial también se representa correctamente en la aproximación GW_0 .

2.6 Cálculos 'Ab Initio'

Los principios fundamentales de la teoría de bandas, la cual es uno de los pilares sobre el que sostiene la electrónica moderna, desde hace más de 60 años, han sido esenciales para estudiar la ferroelectricidad (la aparición de un momento de dipolo eléctrico permanente en los materiales). Estos han contribuido a diseñar sus propiedades electromecánicas computacionalmente. Entender este problema

ha traído grandes desafíos, desde el punto de vista de la física del estado sólido, la ingeniería y aplicación de los ferroeléctricos a problemas cotidianos [17].

Las razones por las que se usan principios fundamentales son:

- No se está restringido a teorías parametrizadas.
- Esta no debe responder a experimentos no estandarizados.
- Se puede ver claramente el origen del comportamiento observado.
- Los cálculos y métodos pueden ser aplicados a materiales hipotéticos o aun sin sintetizar.

Por “principios fundamentales” se quiere decir que los datos experimentales no se usan para limitar los parámetros; en vez de eso se describen las interacciones de los electrones entre sí y con los núcleos desde propiedades tan universales como la masa de las partículas o su carga. La mayoría de los métodos que han sido aplicados a los ferroeléctricos están basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) [11].

Clásicamente, La densidad de polarización se calcula como el producto de las cargas eléctricas y las distancias que las separan de un origen común, dividido entre el volumen de la celda [18].

Para una molécula es relativamente sencillo determinar el momento de dipolo eléctrico, el inconveniente de usar esta aproximación radica en el hecho de que los sólidos son formados por cristales y estos no pueden ser modelados como una sola molécula [19]. El problema radica en conocer donde inicia y termina nuestra estructura a modelar, determinar si la polarización depende de los límites de la estructura o si se debe a la estructura atómica es otra de las grandes cuestiones a resolver.

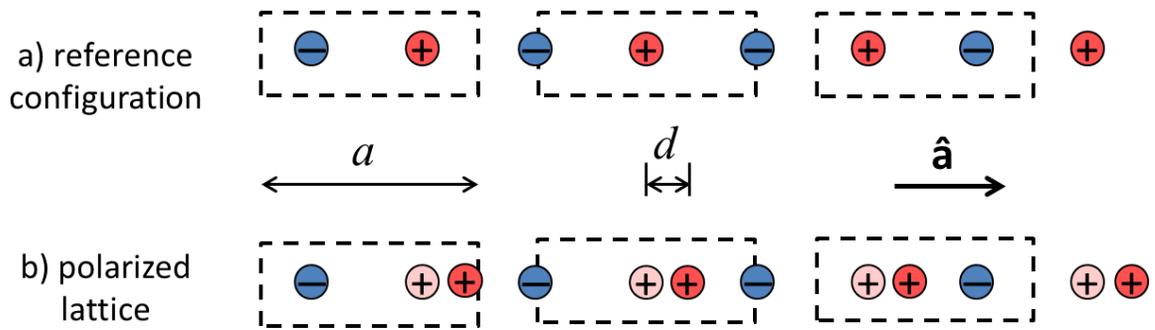


Figura 6. a) cadena unidimensional de aniones y cationes alternantes en una celda de tamaño 'a', con una distancia $a/2$ entre iones. b) Debido al efecto de un campo eléctrico los cationes se desplazan una distancia 'd' a la derecha.

En la Figura 6 las contribuciones de los cationes a la polarización depende de como es que sea elegida la celda unitaria. Se puede observar que los momentos de dipolo de los rectángulos a la izquierda y derecha tienen momento de dipolo de la misma magnitud pero en direcciones contrarias. El rectángulo del centro tiene una polarización de cero, ya que es centro-simétrica [18].

Una descripción más exacta del fenómeno de la polarización requiere determinar las contribuciones de los electrones de valencia. La naturaleza periódica de los cristales requiere un análisis minucioso. Para demostrar de manera sencilla lo anterior se realiza el siguiente análisis: en cadena de la Figura 1 a) ocurre un movimiento de uno de los electrones de valencia entre todos los aniones. En ese caso, el anión de la izquierda se vuelve neutral, mientras que el anión más próximo está a una distancia 'a' a la derecha mantiene la misma carga que antes del movimiento [19].

Debido a las condiciones de periodicidad lo mismo le ha sucedido a los demás aniones.

El experimento anterior conlleva un cambio en el momento de dipolo de $-e \cdot a$, por lo que tendrá un cambio en la polarización será de -1 (tomando la carga del electrón como unidad).

Si el experimento se continua realizando en todas las direcciones se llega a la conclusión que el cambio en la polarización, pero como es posible observar el cambio en este valor solo puede ser múltiplo de un mínimo de alteración de la polarización. A este se le llama '*cuantu de polarizacion*' [18].

Esto presenta un gran problema y se duró mucho tiempo en poderse resolver, finalmente se llegó a la conclusión de que se debía trabajar con cambios en la polarización, no valores absolutos de estos. Lo anterior se debe a que la diferencia de polarización es lo que se mide en un experimento [2].

2.7 Teoría Moderna de la polarización

La teoría sobre la cual está basada el cálculo fue desarrollada hace más de 20 años y se conoce como la Teoría Moderna de la Polarización. En esta se define que la polarización es una red (retículo) en lugar de un vector y esta puede ser calculada usando métodos de estructura electrónica como el DFT [20].

Por lo dicho con anterioridad se puede decir que la polarización puede tener muchos valores, pero la diferencia entre una estructura centro-simétrica y una polar tiene un valor único y bien definido; esta corresponde al valor de la polarización espontánea. Para usar esta definición en un cálculo, es ventajoso aprovechar las llamadas funciones de Wannier [21]. Estas generalmente son

usadas para definir orbitales atómicos y permiten modelar densidades de carga en forma localizada, en contraparte de su comportamiento disperso.

La forma de las funciones de Wannier se representa en la siguiente ecuación:

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{BZ} d^3K e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{BZ} d^3K e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} u_{nk}(\mathbf{r})$$

Donde Ω representa el volumen de la celda unitaria, $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ es la función de Bloch, $u_{nk}(\mathbf{r})$ es la representación de la periodicidad del cristal y W_n es la función de Wannier en la banda n (la integración se da en toda la zona de Brillouin) [18].

Las funciones de Wannier están localizadas, es común trabajar con las posiciones promedio de los electrones en ellas y suponer que estos están localizados en ese lugar, a este se le denomina centro de Wannier y se calcula como:

$$\hat{r}_n = \int W_n^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} W_n(\mathbf{r}) d^3r$$

A partir del concepto de centro de Wannier, la expresión de la polarización puede ser escrita como una suma de las contribuciones de las cargas iónicas puntuales además de las cargas electrónicas “localizadas” en los centros de Wannier [8].

$$p = \frac{1}{\Omega} \left(\sum_i (q_i \mathbf{r}_i)^{ions} + \sum_n^{occ} (q_n \hat{\mathbf{r}}_n)^{WFs} \right)$$

Como se mencionó, la polarización es una diferencia; este formalismo es conocido como “El método de la fase de Berry”, y mediante el mismo se calcula la polarización en los materiales ferroeléctricos modernos [8,11].

El método de calcular la fase de Berry es la diferencia de polarización entre el estado polarizado y el sin polarizar:

$$\delta p = p^f - p^0$$

$$\frac{1}{\Omega} \sum_i [q_i^f r_i^f - q_i^0 r_i^0]$$

$$d^3K e^{-ikR} \left(U_{nK}^f \left| \frac{\partial^f}{\partial K} \right\rangle - U_{nK}^0 \left| \frac{\partial^0}{\partial K} \right\rangle \right) \int_0^{BZ} \frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_n^{occ}$$

Los problemas estudiados, en última instancia, e tienen que ver con cómo tratar soluciones sólidas desordenadas, entender la física subyacente a estos materiales, y el porqué de su comportamiento [22].

2.8 El concepto de Espin desde el punto de vista cuántico

Comenzamos nuestra discusión del magnetismo a partir de lo más básico: una corriente eléctrica que se encuentre en un circuito cerrado actúa como un imán. Esta corriente eléctrica genera un campo magnético, a la vez puede experimentar un torque al ser colocado en un campo magnético externo.

Un electrón que se mueve a través de una órbita circular con radio a en un plano xy , alrededor del eje z con velocidad v , da como resultado un momento de dipolo [23]:

$$\mathbf{m} = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{L}$$

Donde L es el momento angular orbital.

Si este es colocado en un campo magnético uniforme, \mathbf{B} , este adquiere una energía potencial:

$$E_B = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

La energía se ve minimizada cuando el dipolo magnético se alinea de forma paralela al campo.

De los textos clásicos de electricidad y magnetismo se conoce que el campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ y el de inducción magnética $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ pueden ser representados en términos de un vector $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ y una función escalar $\varphi(\mathbf{r}, t)$ de la manera siguiente[24]:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

La razón por la cual se realiza el anterior análisis es para llegar a la forma clásica en la que se describe el Hamiltoniano de un electrón en un campo electromagnético:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi$$

Donde \mathbf{p} corresponde al momento lineal de la partícula.

La aplicación del hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger es directa mediante el uso del operador actuando sobre la función de onda[25]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

La ecuación anterior es de suma importancia: es la forma más general de describir el comportamiento de un electrón que se ve afectado por un campo electromagnético, sin embargo, a pesar del significado que conlleva tiene una mayor desventaja: el campo electromagnético generado por el electrón no es invariante con respecto a una transformación de Lorentz del marco de referencia, es decir no es capaz de cumplir con la relatividad espacial formulada por Einstein

Dirac propuso una ecuación más general de la formulada por Schrödinger la cual tiene dos propiedades importantes:

- La construcción de la ecuación de Dirac está de acuerdo con la teoría de la relatividad
- Si la velocidad de la partícula es pequeña en comparación a la de la velocidad de la luz, entonces la formulación de Dirac se reduce, casi, a la ecuación anterior.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = [c\alpha \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 e\varphi + \beta m_e c^2] \psi(\mathbf{r}, t)$$

En esta estructura la función de onda pasa, de ser una sola función, a ser un vector de 4 componentes:

$$\begin{bmatrix} \psi(\mathbf{r}, t; 1) \\ \psi(\mathbf{r}, t; 2) \\ \psi(\mathbf{r}, t; 3) \\ \psi(\mathbf{r}, t; 4) \end{bmatrix}$$

Y es llamado espinor de 4 componentes.

Siguiendo los resultados anteriores y mediante el uso de múltiples suposiciones y simplificaciones, se llega a una ecuación conocida como *ecuación de Pauli*, la cual es invariante ante las transformaciones de Lorentz y de la cual se obtiene un término que se asemeja a los del momento magnético previamente establecido.

Ya una vez establecido el origen técnico del espin, se puede discutir un método más práctico de poder tratar con materiales que presentan ferro, ferri o antiferromagnetismo.

En los materiales no magnéticos lo más común es tratar la densidad electrónica solo con la mitad de los electrones que componen al sistema:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Donde N representa al número de electrones. En la anterior ecuación se supone que las densidades electrónicas de los spines arriba y abajo son de la misma cantidad [25]:

$$\psi_i^{\text{up}}(\mathbf{r}) = \psi_i^{\text{down}}(\mathbf{r})$$

$$n^{\text{up}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = n^{\text{down}}(\mathbf{r})$$

Si las densidades electrónicas de los spines arriba y abajo no son las mismas, se recurre a:

$$n^{up}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N^{up}} |\psi_i^{up}(\mathbf{r})|^2$$

$$n^{down}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N^{down}} |\psi_i^{down}(\mathbf{r})|^2$$

Por ende, la densidad total y la magnetización están definidas como:

$$n(\mathbf{r}) = n^{up}(\mathbf{r}) + n^{down}(\mathbf{r})$$

$$m(\mathbf{r}) = n^{up}(\mathbf{r}) - n^{down}(\mathbf{r})$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham para el caso de los sistemas de polarización de spin se describen de la siguiente manera [25]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{XC} + B_{xc} \right] \psi_i^{up} = \epsilon_i^{up} \psi_i^{up}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{XC} - B_{xc} \right] \psi_i^{down} = \epsilon_i^{down} \psi_i^{down}$$

La energía de correlación intercambio, en este caso, depende de la densidad electrónica y de la magnetización: $E_{XC}[n, m]$:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad B_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n, m]}{\delta m(\mathbf{r})}$$

El magnetismo surge a partir del funcional de correlación-intercambio, una dirección del espín es más favorable que la otra: a este método se le conoce como

aproximación de la densidad local de spin (LSDA), no importa si se usó LDA o GGA para determinar la energía de correlación-intercambio.

En el momento de analizar sistemas magnéticos, en el caso de cristales, se comienza con un valor de magnetización diferente de cero para romper la simetría de las densidades de los spines. Este valor con los que se inicia la magnetización, debe pasar por un proceso de convergencia para encontrar el valor que disminuya la energía del estado basal. Además de lo anterior, el sistema se considera como un metal, ya sea que esa sea la naturaleza del sistema o no (se usa un factor de ponderación, peso, que puede cambiar de autofunción a autoffunción)

3. Justificación

Los dispositivos que usan las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de los materiales ferroeléctricos están recibiendo una atención cada vez mayor. Las perovskitas ferroeléctricas están abriendo un nuevo campo de aplicación en los ultrasonidos médicos, en los sonares de exploración marítima, en las nuevas tecnologías de energías renovables [26].

La perovskita conocida como titanato zirconato de plomo, $Pb_xZr_{1-x}TiO_3$, es el material más usado y estudiado como ferroeléctrico en los dispositivos electrónicos modernos, debido a que presentan un coeficiente piezoeléctrico y factor de acoplamiento electromecánico relativamente altos [27]. Sin embargo, la toxicidad del Pb, durante la producción y el uso del $PbTiO_3$, ha contribuido a los problemas ambientales modernos [28]. Por ello, durante la pasada década se ha llevado a cabo un esfuerzo multidisciplinar para encontrar combinaciones de elementos y procedimientos para obtener materiales con alto grado de desempeño y nulo impacto ambiental [29]. Dentro de los varios tipos de perovskitas tipo ABO_3 , el $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (también conocido como NBT) [30], es considerado como un posible remplazo del material de plomo, esto debido a que la configuración electrónica del Bi^{3+} es igual a la del Pb^{2+} , a su gran polarización espontánea y a su alta temperatura de Curie [31].

Existen estudios teóricos que indican que posiblemente el $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ puede ser un material multiferroico [32]; ya que tiene una polarización eléctrica espontánea, además se espera que con las vacancias de sodio y de titanio se puede generar ferromagnetismo. Esto abre la puerta a la aplicación del NBT en áreas de aplicación, tales como la spintrónica y el almacenamiento de información.

El $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ es un material que, a pesar de haberse descubierto hace más de 50 años, la determinación de su estructura ha eludido a los investigadores. Tradicionalmente se creía que el NBT tenía el grupo espacial R3c, pero últimamente ha habido grupos de investigadores que han propuesto una estructura monoclinica (Cc) como la correcta. Debido a eso existe una polémica sobre la verdadera configuración espacial de este material [33].

BiFeO₃

El BiFeO₃ es un conocido material ferroeléctrico cuya temperatura de Curie está cerca de los 1100 K, su estructura es la de una perovskita altamente distorsionada con simetría romboedra y grupo espacial R3c [34]. Esta simetría da como resultado una polarización espontánea en la dirección [111].

Además de ser ferroeléctrico, la ferrita de Bismuto también manifiesta fenómenos magnéticos, en específico antiferromagnéticos, lo que la coloca en la categoría de materiales multiferroicos. Por definición, un material multiferroico es aquel que manifiesta, simultáneamente, comportamientos ferromagnéticos, ferroeléctricos y/o ferroelásticos [35]. Cuando se encuentra que existe un acoplamiento entre el orden magnético y el ferroeléctrico, se dice que se obtiene un efecto *Magnetoeléctrico*, en el cual se puede manipular la polarización eléctrica del material a través de un campo magnético externo y viceversa[19] . El BiFeO₃ es un valioso candidato como material magnetoeléctrico, sin embargo, los mecanismos por los cuales los materiales magnetoeléctricos presentan su polarización no son completamente comprendidos.

A pesar de las características mencionadas con anterioridad, mediciones realizadas en monocristales presentaban como resultado un valor relativamente

pobre de polarización, del orden de $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, aunque diversos experimentos daban otros valores mayores de polarización [34]. Una posible explicación para este fenómeno sería la mala preparación de la muestra que se estudió, pero este mismo efecto está previsto en la teoría moderna de la polarización [36] [20] que predice que la polarización es una red de valores, en lugar de ser un vector único como se tenía definido.

Debido a que existen múltiples análisis realizados con este material [19] lo más apropiado es usar la metodología propuesta en el BiFeO_3 e intentar reproducir resultados ya establecidos, de esta manera probar si es correcta o si es necesario realizar modificaciones.

4. Hipótesis y Objetivos

4.1 Hipótesis

Los aspectos simétricos y de estructura electrónica determinan las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 .

4.2 Objetivos generales

Modelar las propiedades cristalinas, de estructura electrónica y ferroeléctricas del $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 .

4.3 Objetivos particulares

- Modelar la estructura de mínima energía de las fases romboédricas (o trigonal).
- Modelar la estructura correspondiente a las fase tetragonal
- Modelar la estructura correspondiente a las fase cúbica
- Calcular la polarización de las estructuras anteriores

5. Desarrollo Experimental

- Primeramente se modelará será la estructura perteneciente al grupo espacial R3c en su representación hexagonal y trigonal para conocer los parámetros reticulares al hacer un proceso de relajación (se buscará una estructura de mínima energía).
- Se calculará cómo se llevan a cabo las transformaciones de fase entre la estructura cubica y tetragonal, las cuales son las fases estables a temperaturas muy altas. Dentro de cada una de estas estructuras se buscará la posición de equilibrio del Titanio.
- Obtener las densidades de estado de las estructuras centro-simétricas y relajadas de ambos materiales para poder determinar los cambios que pudieron llevarse a cabo en los orbitales moleculares de valencia de cada uno de los átomos, conociendo si existió algún proceso de hibridación. Determinar el band gap ya que la ferroelectricidad se da en los aislantes.
- El paso final es determinar la polarización de las estructuras anteriores a partir del formalismo de la fase de Berry

6. Resultados

6.1 Software

En el presente trabajo se usaron 2 programas diferentes encargados de realizar los estudios de convergencia, la optimización de la celda y la polarización eléctrica. Ambos programas emplean como base ondas planas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. *Abinit* y *Quantum Espresso* pueden describir los mismos fenómenos, pero existe más soporte por parte de los desarrolladores, mediante sus propios tutoriales, en Abinit. Por otro lado, mientras que en el caso de Quantum Espresso los tutoriales y foros están hechos por personas externas al grupo de programadores, este último tiene un mayor uso en el campo de la física del estado sólido. Esto es, ya sea por tener un código más robusto, o por tener un visualizador de estructuras con compatibilidad directa y la posibilidad de que la salida del programa sea leído por diversos códigos, así como entrada para ejecuciones más complicadas (por ejemplo para estados electrónicos excitados).

Abinit tiene, dentro de sus desarrolladores, investigadores que han realizado múltiples trabajos teóricos sobre estados ferroeléctricos [37] ; autores, ajenos a este software, que lo recomiendan como un punto de partida para comenzar a realizar estudios de polarización mediante la fase de Berry [18].

6.2 Resultados

En el Quantum Espresso, los programadores se enfocan más en el desarrollo del código.

Para el NBTO, el primer paso, fue tomar la literatura existente y reproducir las estructuras con menor energía que se manejaban. Dentro de estas se encuentran tres:

- Celda con los bismutos y sodios en capas alternantes.
- Átomos alternantes de los dos elementos, lo que da una geometría más isotrópica (aun así, no totalmente aleatoria, ya que forma capas en los planos (111)).
- Estructura R3c de 10 átomos [38]

Se realizaron los estudios de convergencia sobre la primera propuesta de celda. La manera de llegar a los parámetros optimizados es mediante una secuencia de pasos que se muestra en la Figura 7:

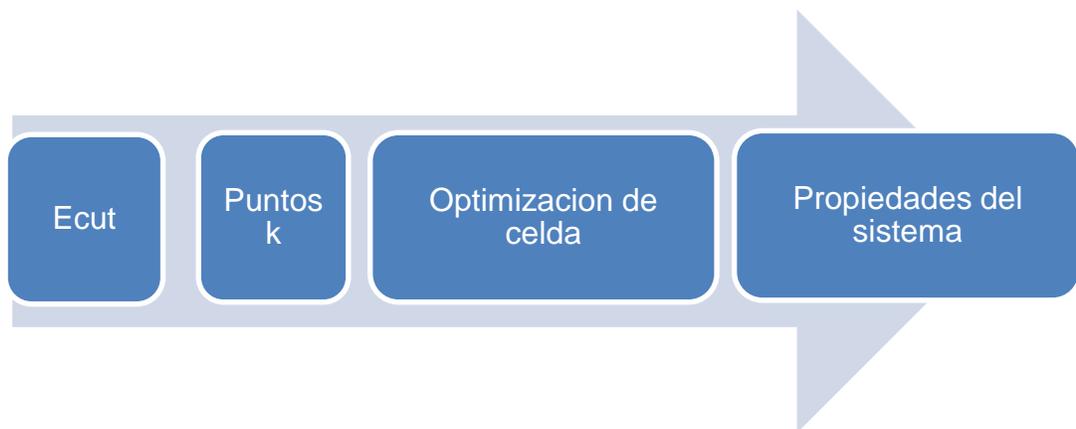


Figura 7. Diagrama general del proceso de optimización

La mayoría de los programas computacionales de física del estado sólido están escritos en base a ondas planas, los programas *Abinit* y *Quantum Espresso* están basados en esta metodología:

- Ecut: Este parámetro controla el número de ondas planas con las que será necesario tratar el sistema, mediante un estudio de convergencia de esta

bandera obtenemos el mínimo número de ondas planas con las que se puede describir correctamente el sistema.

- Número de puntos K: El espacio K es el espacio de las funciones de onda. En este es más sencillo su tratamiento y manipulación, también se le conoce como espacio recíproco o espacio de Fourier. El punto de la optimización de los puntos K es discretizar el espacio y conocer el mínimo número de puntos que son capaces de definir correctamente al sistema.
- Optimizar la celda: Ya una vez realizados los anteriores estudios de convergencia, es posible la relajación del sistema. Esto se lleva a cabo mediante el movimiento de los átomos a través de direcciones específicas. Estos movimientos tienen que respetar las operaciones de simetría impuestas por el grupo puntual.
- Propiedades del sistema: Una vez que se obtiene la estructura que el programa considera es la de mínima energía, se comienza a realizar la sección más relevante para el investigador: predecir propiedades que puedan ser medidas y comprobadas en el laboratorio. Existen múltiples propiedades que se pueden conocer, en este trabajo se realizaron:
 1. El diagrama de bandas del sistema. En general, este nos permite determinar el valor del band gap, si es el caso de un semiconductor permite conocer si es del tipo directo o indirecto.
 2. La densidad de estados. Contiene toda la información de los niveles energéticos que están expresados en el diagrama de bandas, solo que es más sencillo e intuitivo de interpretar. A partir de él es posible determinar

las contribuciones a los estados de valencia y conducción de los diferentes elementos. También puede indicar si existe un enlace entre los elementos.

3. La polarización espontánea. Es el valor crítico de los ferroeléctricos, por lo que es el principal punto de este trabajo. Es una de las constantes que determinan el uso práctico de estos materiales y su estatus como candidato a desplazar a los materiales que contienen plomo en los transductores y demás aplicaciones.

El proceso anterior es descrito de manera muy general, para comenzar a considerar la mejor manera de abordar el problema de la optimización es necesario determinar el tipo de pseudopotenciales más apropiados para el sistema en cuestión, para ser usados, éstos se determinan mediante el cálculo de los parámetros de convergencia descritos y comparando las energías de los diferentes pseudopotenciales. Además, es necesario considerar en específico el problema a tratar. Si se desea describir el magnetismo del sistema mediante la inclusión de la relatividad especial, la exactitud con la que se requiere el cálculo al tomar en cuenta diferentes números de electrones de valencia que pueden participar en el enlace químico es una variable importante.

Para BiFeO_3 es necesario abordar el comportamiento antiferromagnético de este material, por lo que es preferible tomar pseudopotenciales que introduzcan términos relativistas en todos los átomos. El NBTO, como es conocido que no presenta un comportamiento ferro o antiferromagnético, se usaron pseudopotenciales que no introducen términos relativistas. La razón técnica para esto es el hecho de minimizar los tiempos de cálculo, ya que al introducir los métodos relativistas éstos se incrementan considerablemente.

Es indispensable, para el entendimiento total de estos estudios, conocer dos datos:

- El tipo de pseudopotenciales y el algoritmo o método con el que se resolverá la ecuación de Khom-Sham en cada punto del espacio K.
- Estudios de convergencia de pseudopotenciales, además del iscf en la celda cuya descripción se basa en capas alternantes.

Esta primera optimización del material se realizó mediante el software Abinit.

6.3 Abinit

6.3.1 Elección del Tipo de Pseudopotencial

Pseudopotencial de Goedecker

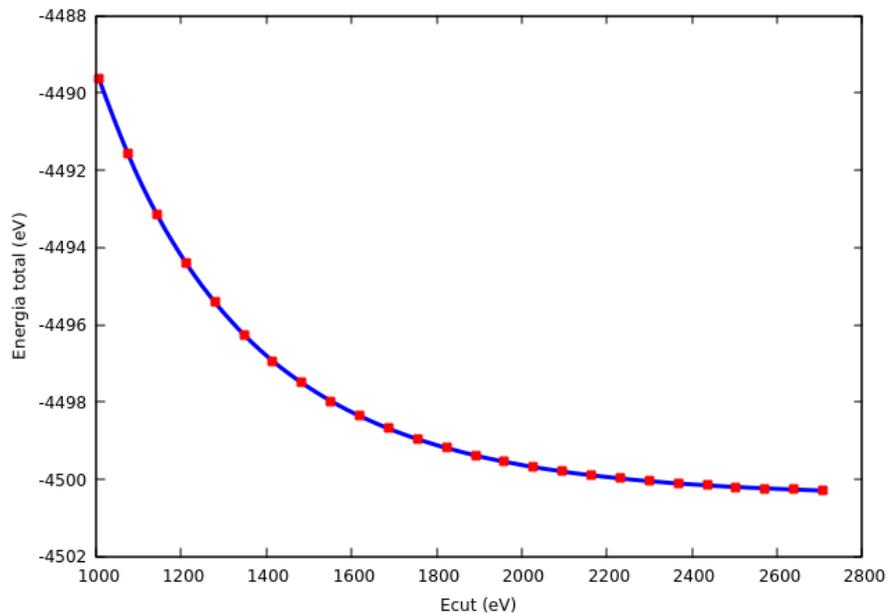


Figura 8. Etotal vs Ecut

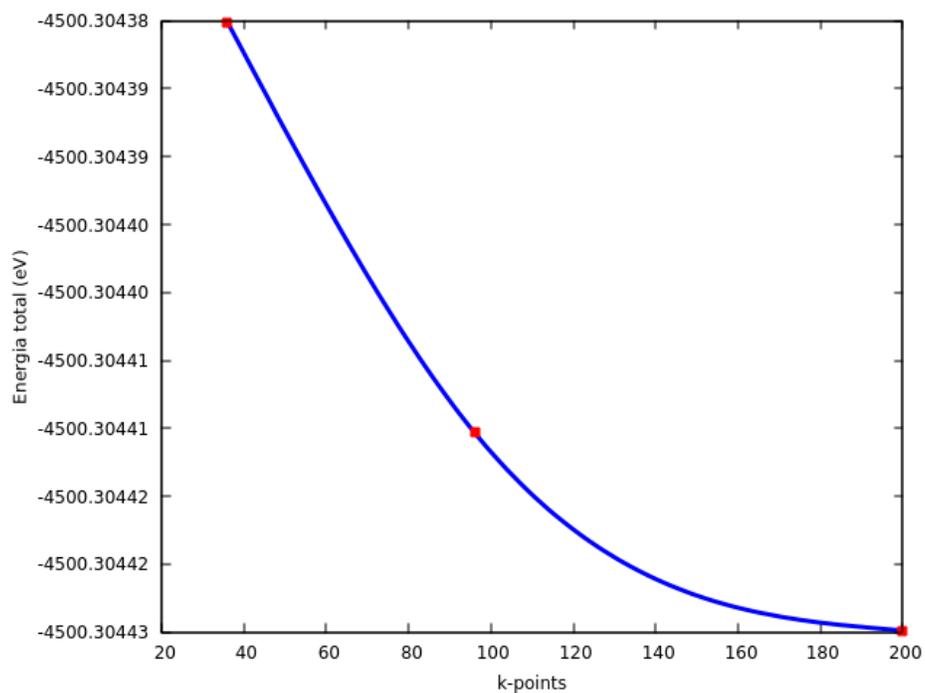
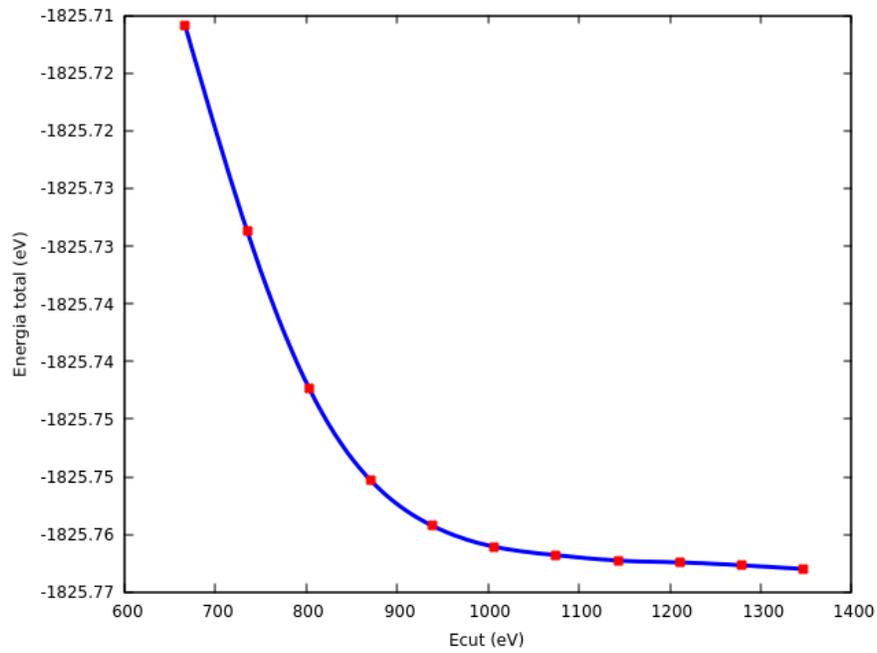


Figura 9. Número de puntos k vs E_{total}

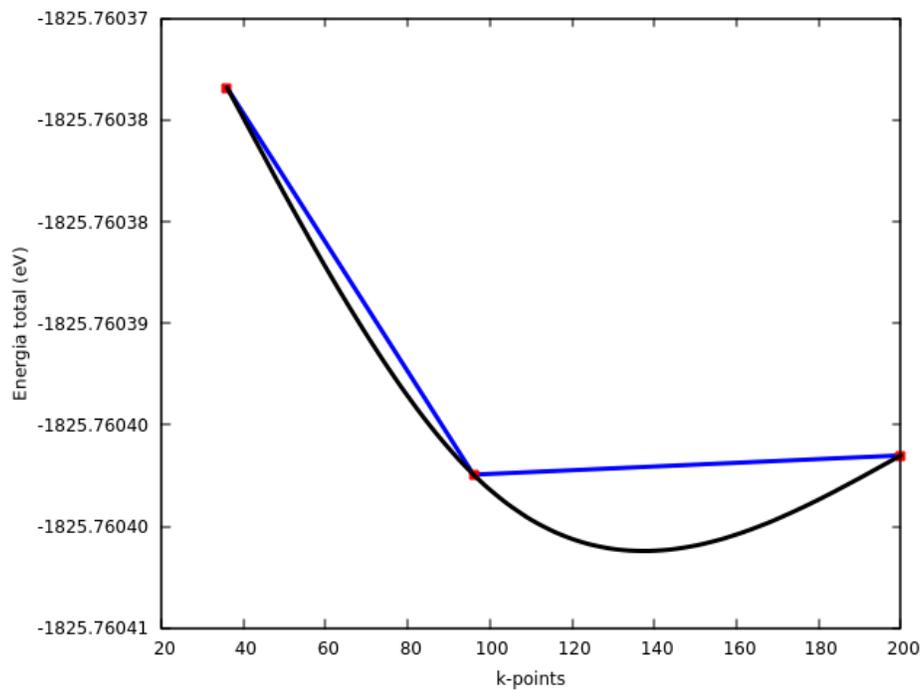
Optcell

Energía encontrada: -330.81469098.

6.3.2 Pseudopotencial de Trouiller-Martins



Grafica 1. Energía total vs Ecut



Grafica 2. Número de puntos k vs Etotal

Optcell

Energía -134.22577503E+02

También se hizo hicieron estudios de convergencia sobre la opción de optcell con los psuedopotenciales de **Trouiller-Martins**.

6.3.3 Optcell

Esta bandera indica al programa realizar una búsqueda de la estructura de menor energía a través de diferentes algoritmos de optimización:

Estudio de la energía en función del algoritmo de optimización

Optcell	Energía (Hartree)
1	-1.3422626809E+02
2	-1.3422627131E+02
3	-1.3422079434E+02

El optcell 1 da una optimización del volumen de la celda manteniendo las posiciones de los átomos en su lugar original.

Optcell 2 y 3 relajan la estructura de la celda y las posiciones de la celda al mismo tiempo.

6.3.4 Ionmove

El ionmove es la instrucción por el cual es posible relajar las posiciones de los átomos manteniendo el volumen constante

Existen dos maneras de optimizar totalmente la estructura de las celdas.

- Optcell 2 y 3 permiten la relajación al mismo tiempo de las posiciones y parámetros reticulares
- Optcell 0 optimiza el volumen, una vez realizado esto se usa el ionmove para relajar las posiciones de los átomos

Estudio de la energía en función del algoritmo Ionmove

Ionmove	Energía
2	-1.3422577503E+02
12	-1.3422054838E+02
14	-1.3421753356E+02

Los ionmove intermedios que no se encuentran en esta tabla es porque presentan problemas de cálculo y convergencia en esta estructura.

6.3.5 ISCF

El criterio de convergencia usado fue que las diferencias de energía fueran menores a 0.01eV entre iteraciones consecutivas.

Esta instrucción controla cual será el método mediante el cual se llevará el cálculo auto-consistente, determina el algoritmo que lo rige. Puede indicar el método de ponderación con el cual se mezcló la densidad electrónica obtenida de las iteraciones pasadas.

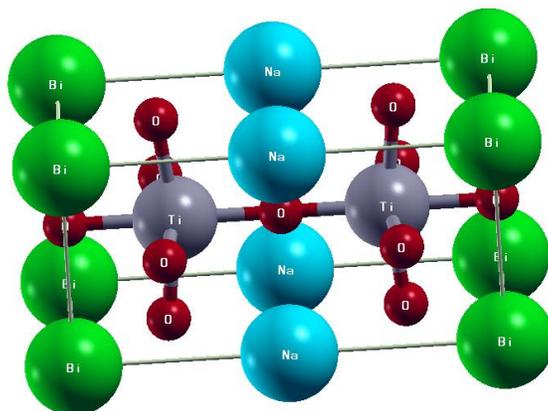
Todos los cálculos se han realizado con el iscf 7, el cual es el valor por default. Se hizo un estudio de convergencia para saber cuál es la mejor opción para este tipo de material.

Estudio de la energía en función del algoritmo Iscf.

IsCF	Etotal
2	-1.2087804420E+02
5	-1.3419891192E+02
13	-1.3405853230E+02

Al igual que en el ionmove, los valores no presentados es debido al cálculo que no convergió o se presentaron problemas de estabilidad.

Independientemente del pseudopotencial y del Optcell la estructura que se obtiene relajada es la misma:

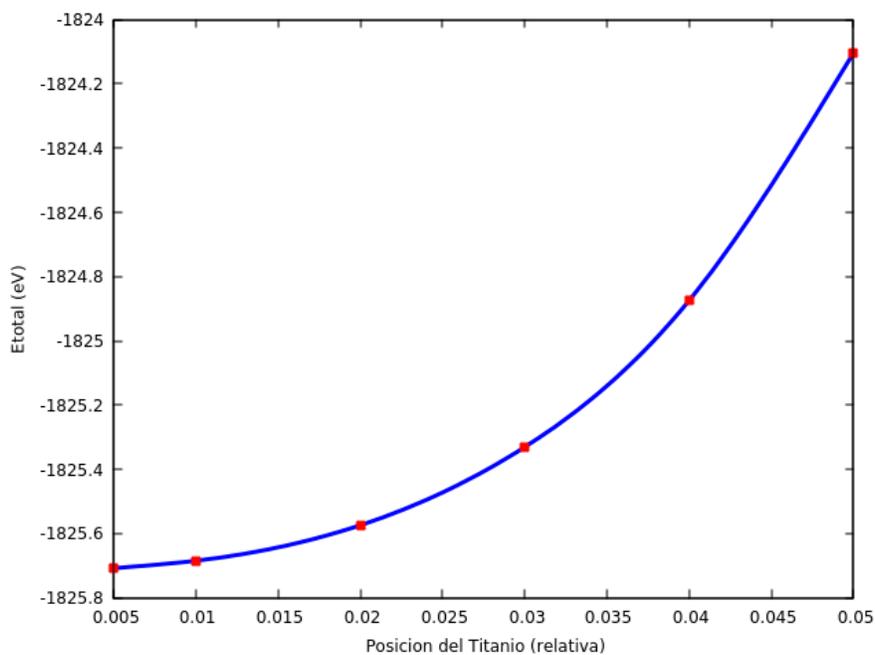


Estructura por capas

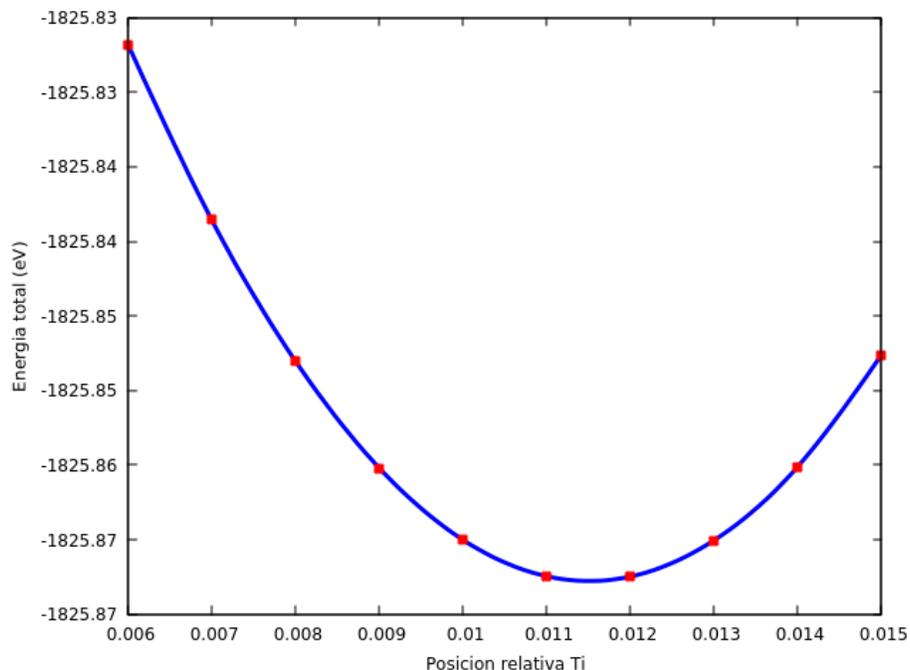
Cuando se dejó que el programa hiciera sus optimizaciones a partir de los algoritmos internos se lograron los resultados anteriores. Lo siguiente es mover manualmente las posiciones de los Titanios

Esto se realizó de dos maneras: el movimiento de los titanios en la misma dirección y contrario (iscf 7, pseudopotenciales Trouiller-Martins).

6.3.6 Movimiento manual de los átomos de Titanio



Energía vs movimiento de Titanios en la misma dirección



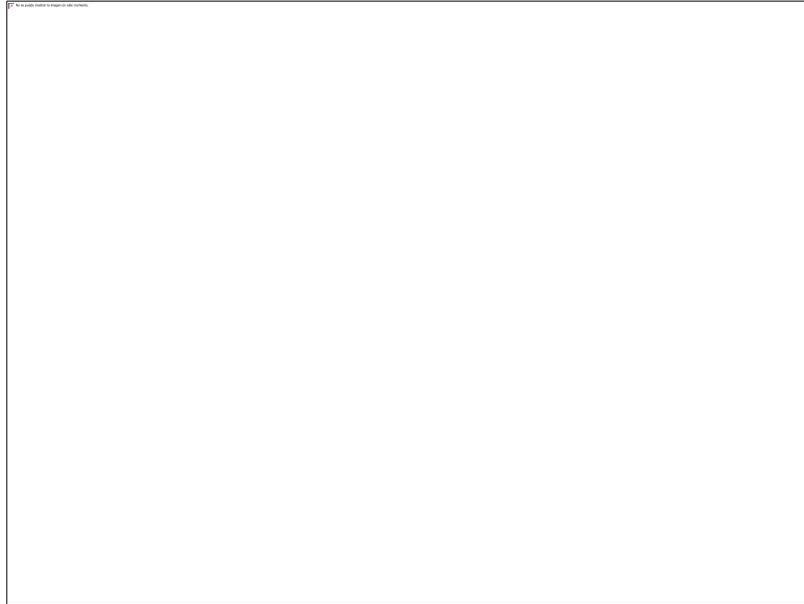
Energía vs movimiento del Titanio en direcciones contrarias

Estos movimientos del Ti no coinciden con la estructura cristalográfica de la fase ferroeléctrica, debido a esto, se realizaron los mismos estudios de convergencia para nuevas estructuras.

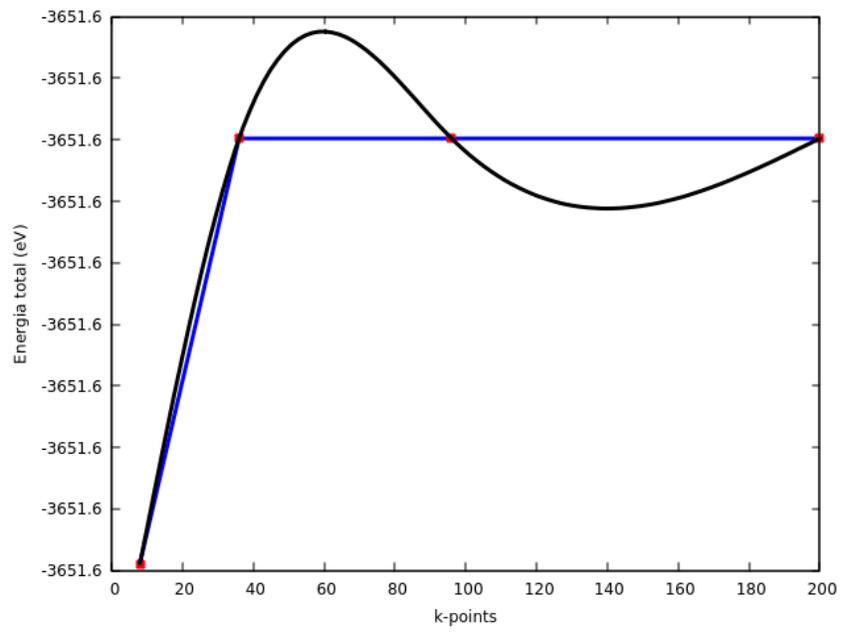
Se tratará ahora el caso de una estructura propuesta, la cual es más isotrópica y tiene un arreglo R3c.

6.3.7 R3c (20 átomos)

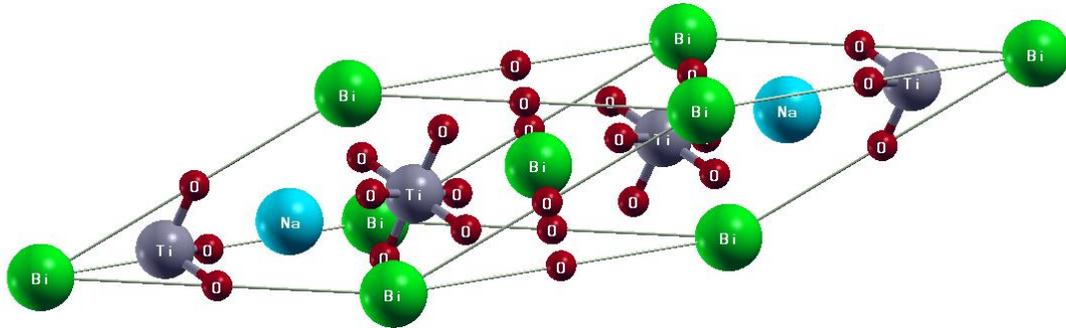
Los siguientes cálculos se llevaron a cabo usando iscf 13 con pseudopotenciales de Trouiller-Martins



Ecut vs Etotal (R3c)



Número de puntos K vs Etotal (R3c)

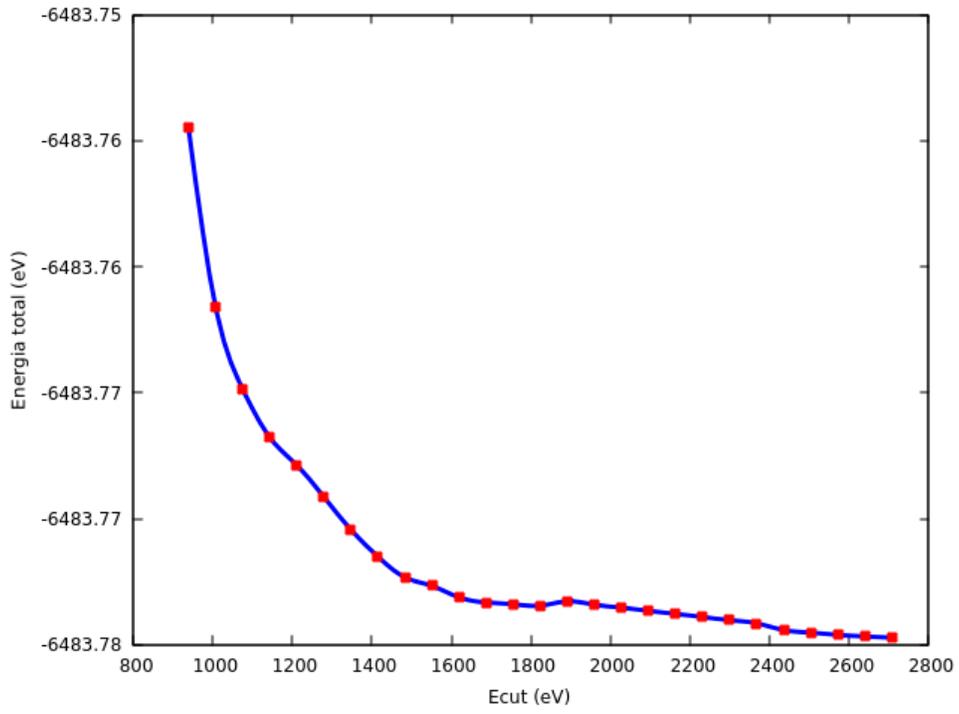


Estructura R3c

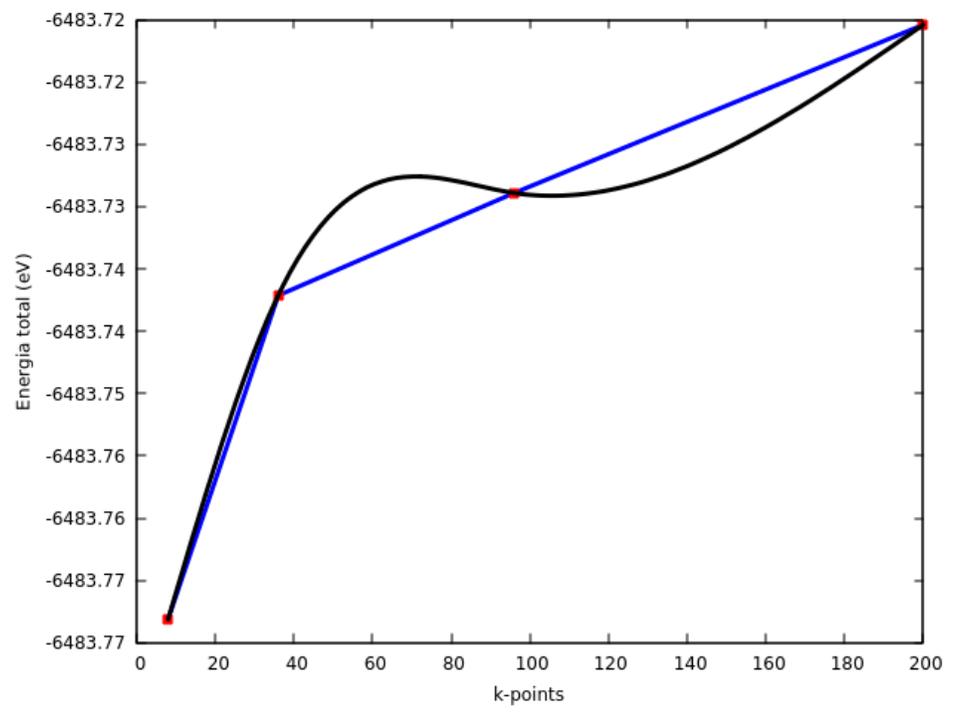
Optcell : No logro optimizar a los atomos dentro de la celda

6.3.8 Celda de 40 atomos (iscf 7, pseudopotenciales Trouiller-Martins)

Esta celda es en la son colocados 40 atomos sin grupo espacial, por lo que se deben describir uno por uno. No tiene que respetar las operaciones de simetria que conlleva cada grupo espacial, por lo que por lo general dura mucho tiempo en terminar de optimizar la celda.



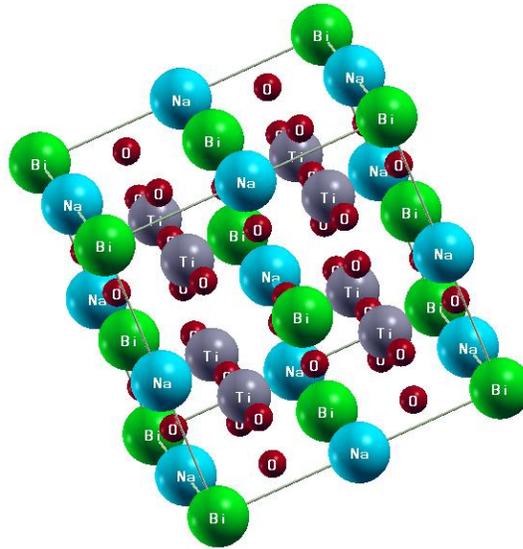
Etotal vs Ecut (40 atomos)



Número de puntos k vs Etotal (40 atoms)

Optcell

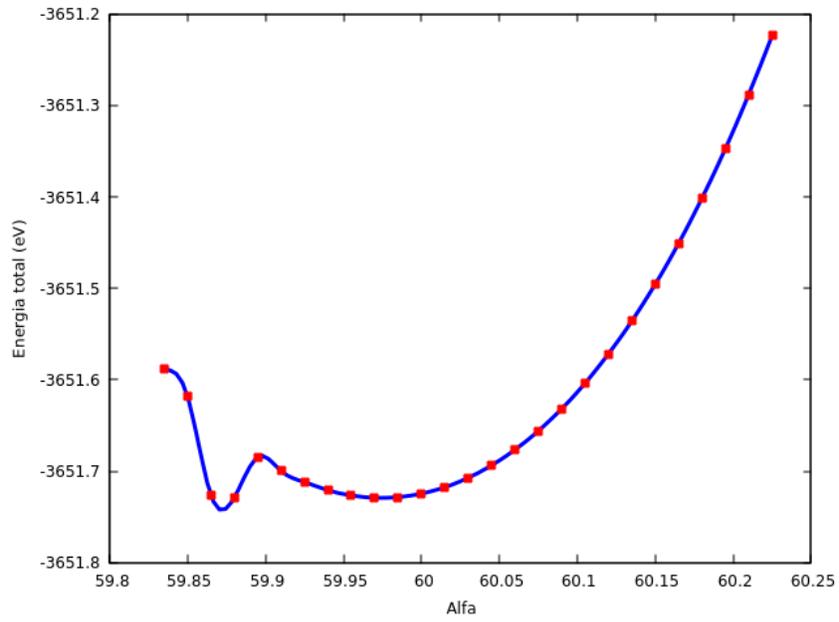
La instrucción optcell dejó a los átomos de la estructura en el mismo lugar que antes de comenzar, no se obtuvo lo esperado.



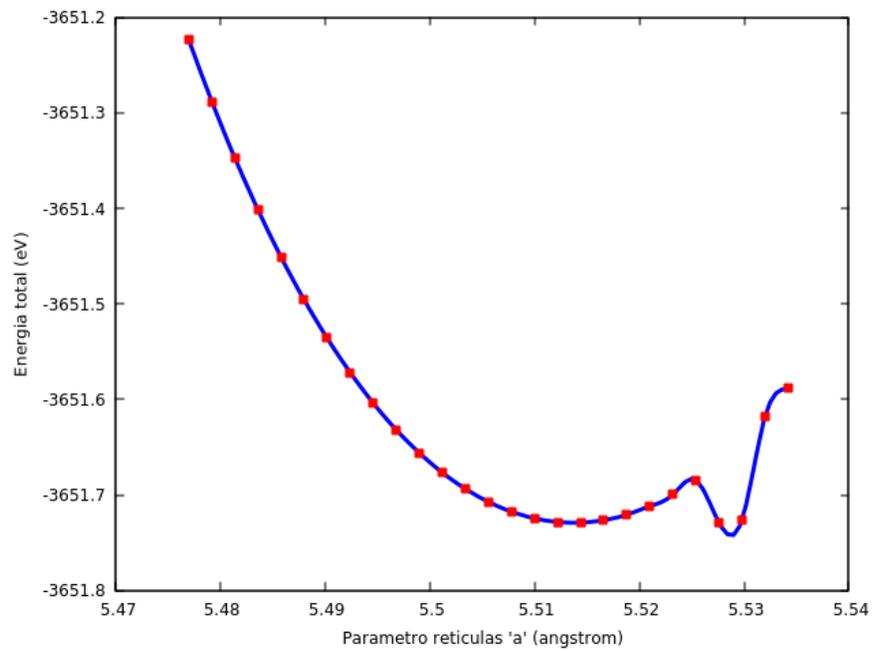
Celda de 40 átomos

6.3.8.1 Optimización Manual

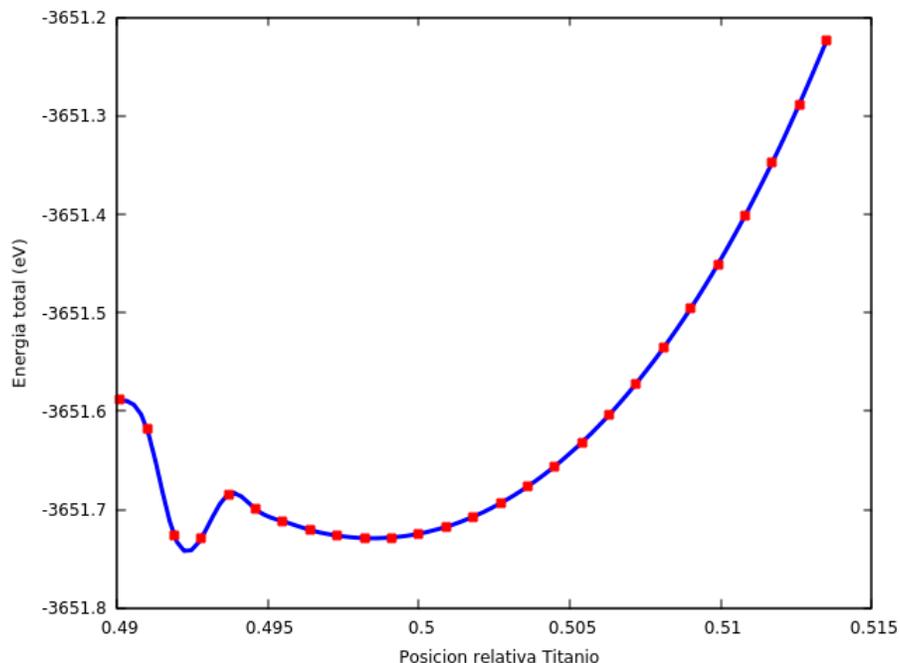
Prosigue la manipulación manual de los átomos de Titanio, indicando al programa en qué dirección moverse, en vez de solo dejar que el algoritmo encuentre la configuración de menor energía. Usamos como punto de partida una estructura centro-simétrica obtenida del titanato de calcio, el cual es cubico sin ferroelectricidad; a partir de los datos experimentales se dice en cuanto se debe de distorsionar los parámetros reticulares y las posiciones del Titanio y esperar encontrar un mínimo de energía en una zona cercana.



Energía total vs cambio en Alfa (ángulo)



Energía total vs cambio en parámetro reticular



Energía Total vs movimiento manual del Titanio

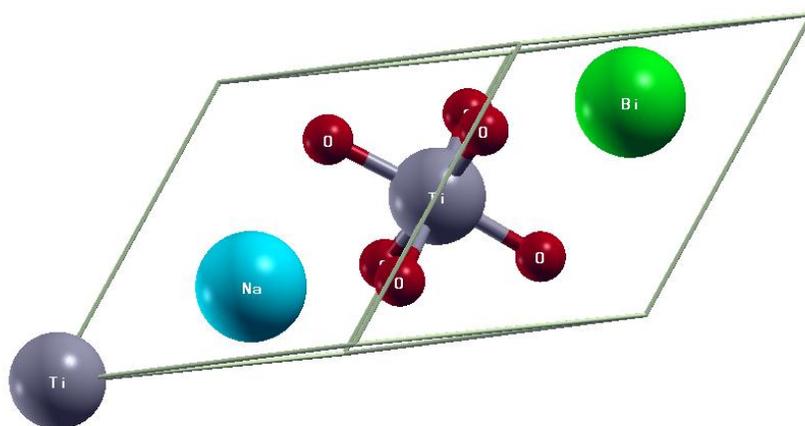
Debido a que ninguna de las estructuras propuestas puede reproducir el movimiento de los átomos de Titanio que genere la ferroelectricidad, los modelos anteriormente no pueden ser usados para determinar la polarización. Se recurrió a un análisis bibliográfico más exhaustivo con el fin de encontrar alguna estructura que haya reproducido con éxito otras propiedades del NBTO. Se usó un arreglo propuesto en un análisis teórico de los modos raman [38] el cual propone una estructura que reproduce correctamente esta propiedad. Esta estructura presenta el grupo espacial R3c y es generada mediante 10 átomos.

6.3.9 R3c (10 átomos)

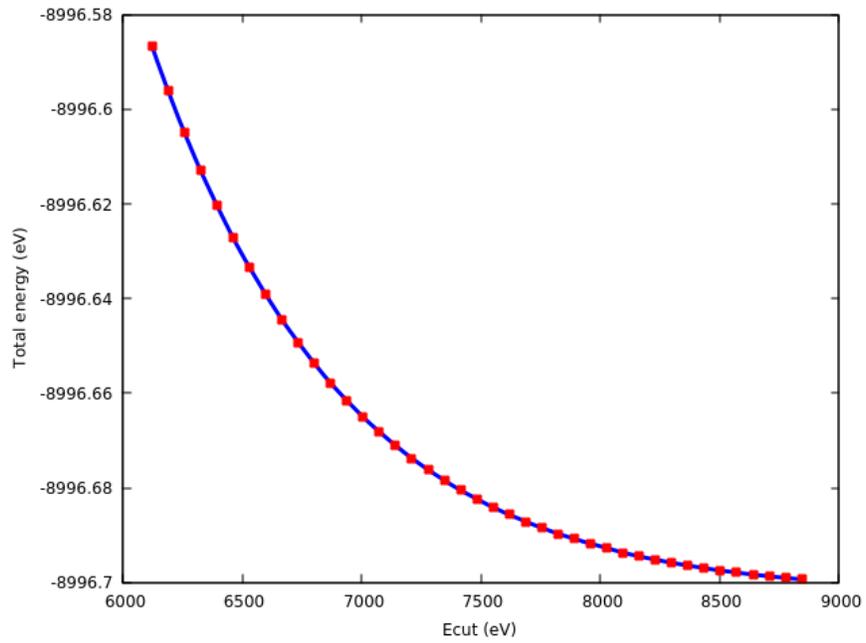
La anterior estructura se conoce a partir de un artículo que hace estudios teóricos de los modos de vibración de Raman [38].

Se realizó el cálculo de esta estructura a partir de *Quantum Espresso*, se tomó la decisión de cambiar de software, debido a que presenta una mayor cantidad de pseudopotenciales, es más usado en artículos, la interfaz del archivo es más estricta y ordenada, permitiendo un mayor control de las variables.

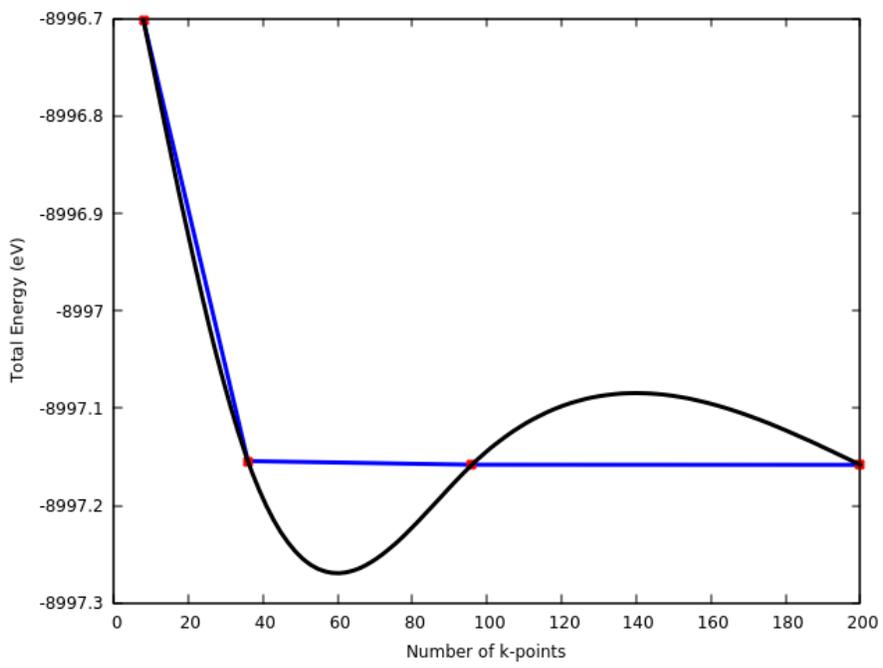
A continuación mostramos los resultados de los habituales estudios de convergencia.



Estructura R3c de 10 átomos



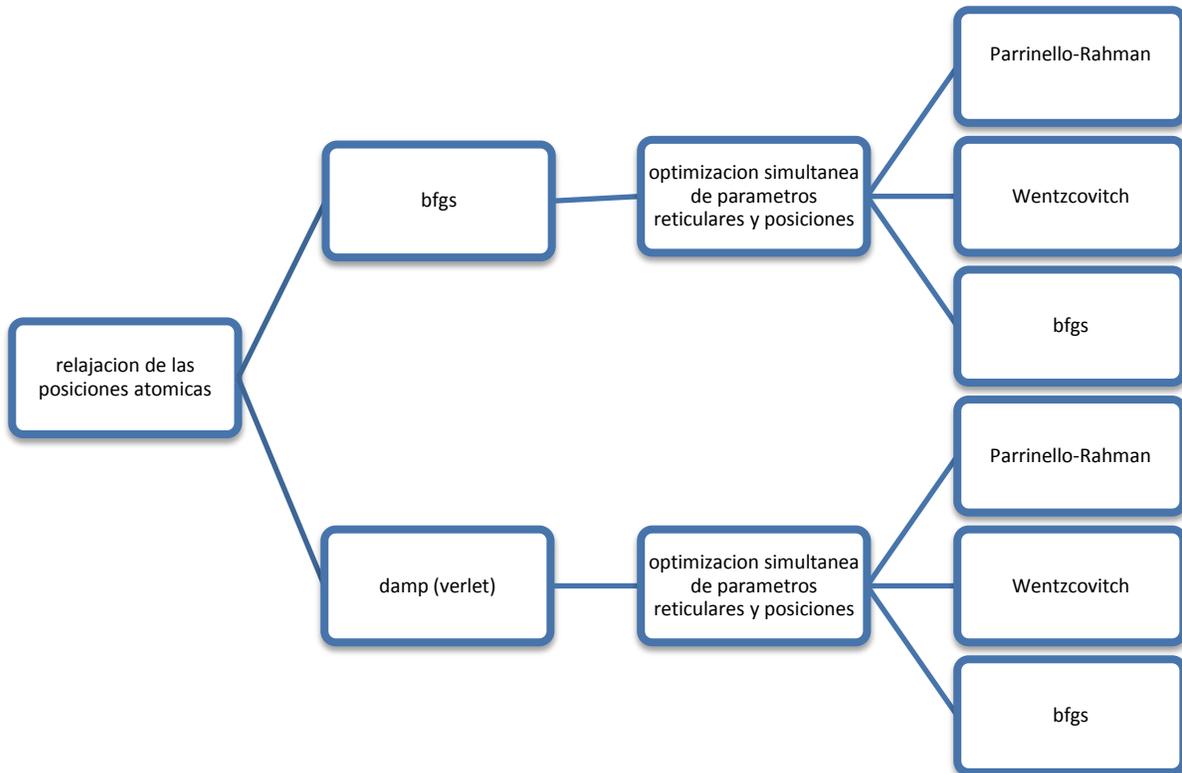
Convergencia de Ecut



Convergencia del número de puntos k

Optimización de la celda

La optimización de la celda en Quantum-Espresso se puede llevar a cabo de diversas maneras ya que existen múltiples algoritmos para relajar la estructura. Se realizó un estudio de la siguiente manera:



Proceso de optimización

Como se muestra en la figura anterior, la optimización se lleva en dos pasos:

- Se relaja solamente las posiciones de los iones, hasta que la fuerza entre cada uno sea menor que un valor de convergencia

- Una vez obtenidas las posiciones, se alimentan este dato a el algoritmo encargado de encontrar la mínima energía de la estructura minimizando la energía al modificar los parámetros reticulares y las posiciones atómicas simultáneamente.
- Se lleva a cabo el primer paso para dejar a los átomos en posiciones más cercanas al mínimo real de energía, si se comienza a mover simultáneamente desde un principio simultáneamente todas las variables, pueden ocasionar que el algoritmo no sea capaz de localizar el mínimo de energía. En los métodos numéricos el punto de partida es de suma importancia, puede decidir si un algoritmo llega a la convergencia o no.

Análisis de los algoritmos de relajación iónica

Algoritmo	Convergencia (iteraciones)	Fuerza total (Ry/au)	Energía (eV)
Damped (Verlet)	9	0.002365	-13178.7907
BFGS	13	0.011416	-13179.1323

Los anteriores valores se alimentan al algoritmo de optimización de la celda:

Optimización de la celda a partir de los datos obtenidos con el método de Verlet

Algoritmo	Convergencia	Fuerza total	Energía
BFGS	26	0.001005	-13179.1308
Parrinello-Rahman	No convergencia		
Wentzcovitch	No convergencia		

Optimización de la celda a partir de los datos obtenidos con el método de BFGS

Algoritmo	Convergencia	Fuerza total	Energía
BFGS	37	0.000944	-13179.1317
Parrinello-Rahman	número máximo de iteraciones alcanzado	0.021703	-13179.0624
Wentzcovitch	número máximo de iteraciones alcanzado)	0.000851	-13178.8267

Se eligió el proceso que comienza con una relajación de los iones con el método BFGS y la optimización simultánea, usando el mismo método debido a que alcanza la menor energía.

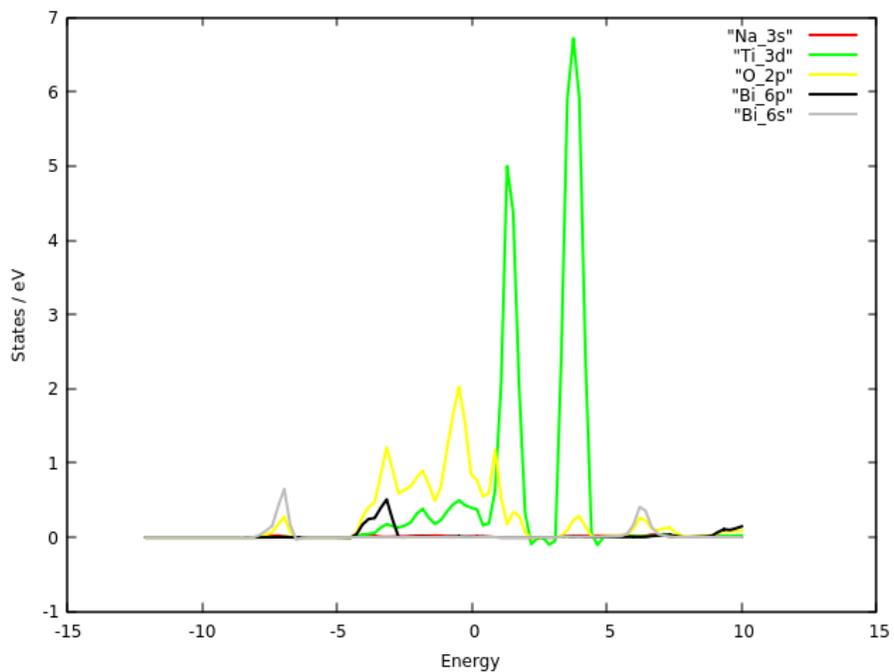
Una vez obtenida la estructura con los parámetros optimizados, se procede a determinar el valor de la polarización: el valor experimental se encuentra restando la polarización de la estructura relajada de su contraparte centrosimétrica.

Para realizar el cálculo de la polarización, es necesario realizar este cálculo en un cierto número de cadenas y un cierto número de puntos k por cadena. Generalmente las cadenas están en las direcciones de los vectores de red. El modo en que se encuentra la polarización es realizar un promedio ponderado de las contribuciones de la fase de Berry en cada punto k multiplicado por el peso de la contribución de cada uno de ellos.

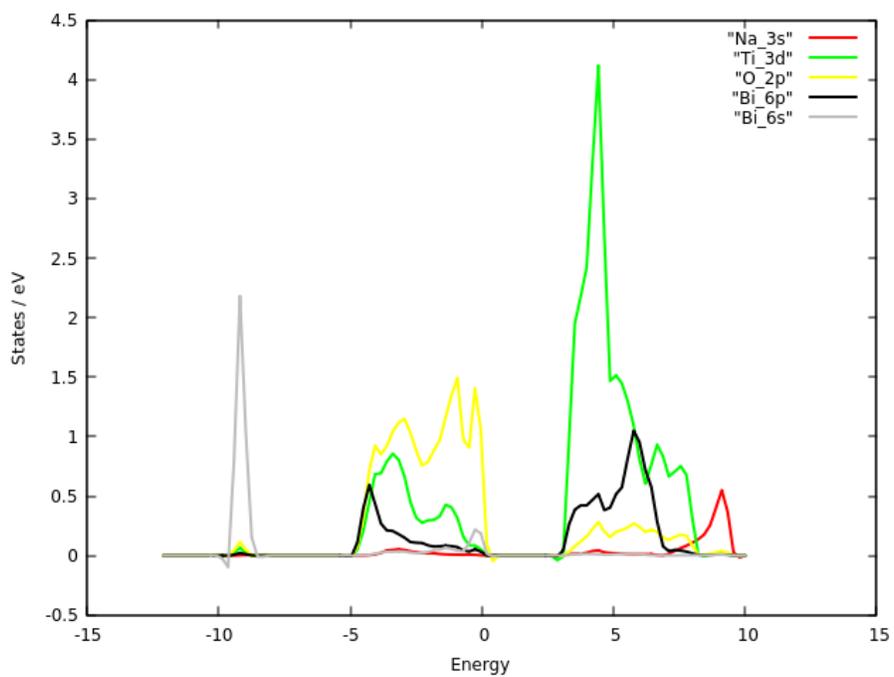
Se hace un estudio de convergencia del número de puntos k por cadena solamente, ya que en Quantum Espresso el número de cadenas es un dato que no es posible modificar, tiene un valor de 21 en el código.

6.4 Densidad de Estados NBTO

Se determinó la densidad de estados del sistema, para conocer los estados disponibles de ocupación que proporcionan los diferentes átomos, además de conocer si existe un tipo de hibridación entre los elementos. Se realiza una comparación entre la celda centro simétrica y la relajada para comparar los cambios:



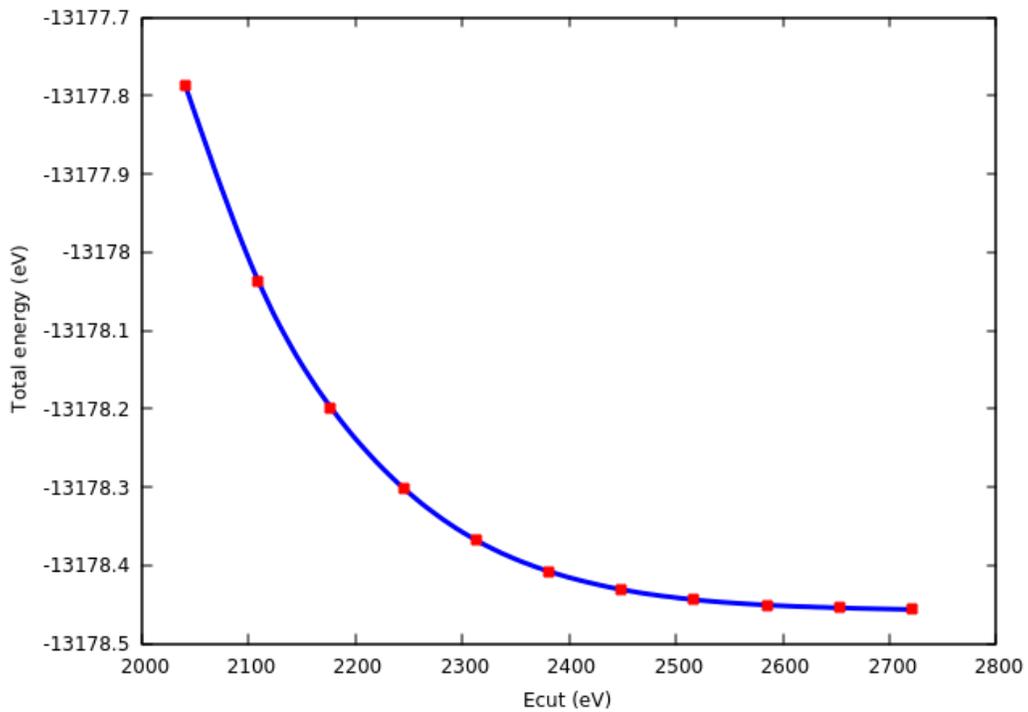
DOS de la estructura centro-simetrica del NBTO



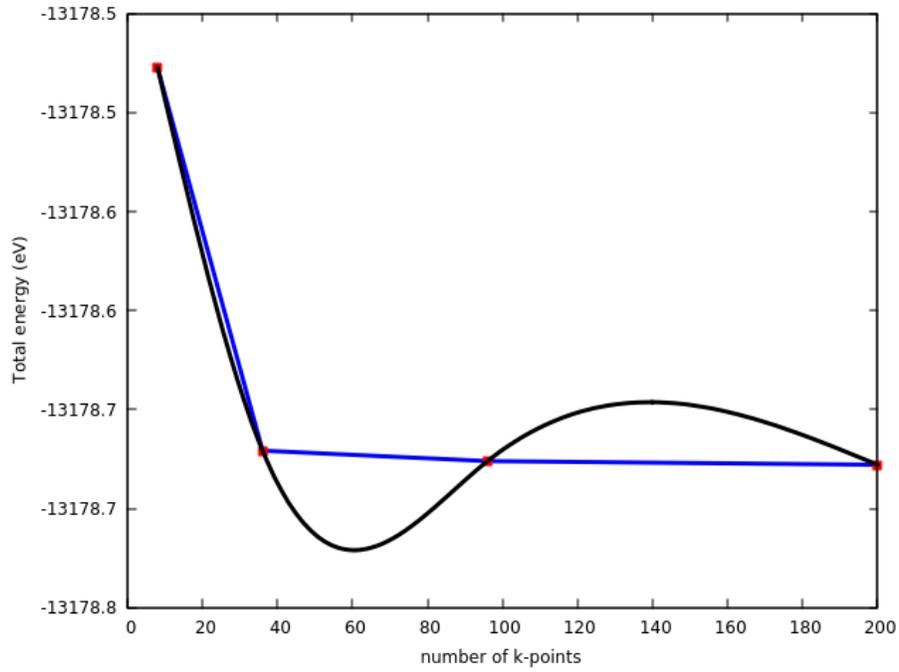
DOS de la estructura relajada del NBTO

6.5 BiFeO₃

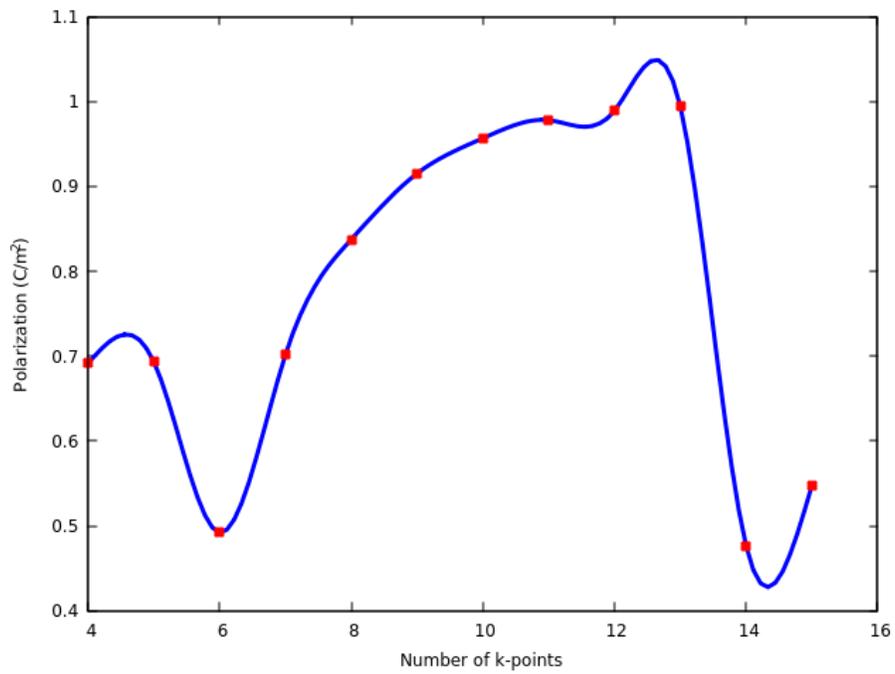
Se decidió empezar a trabajar con la ferrita de bismuto debido a que es un sistema muy conocido, presenta una polarización espontanea relativamente grande y además de esto es antiferromagnético, por lo que al encontrarse las dificultades con la celda de sodio-bismuto se intentó reproducir resultados bien establecidos de polarización y magnetización [34]:



Convergencia del parametro Ecut



Convergencia de puntos k vs Energía total



Convergencia de la polarización con respecto al número de puntos k

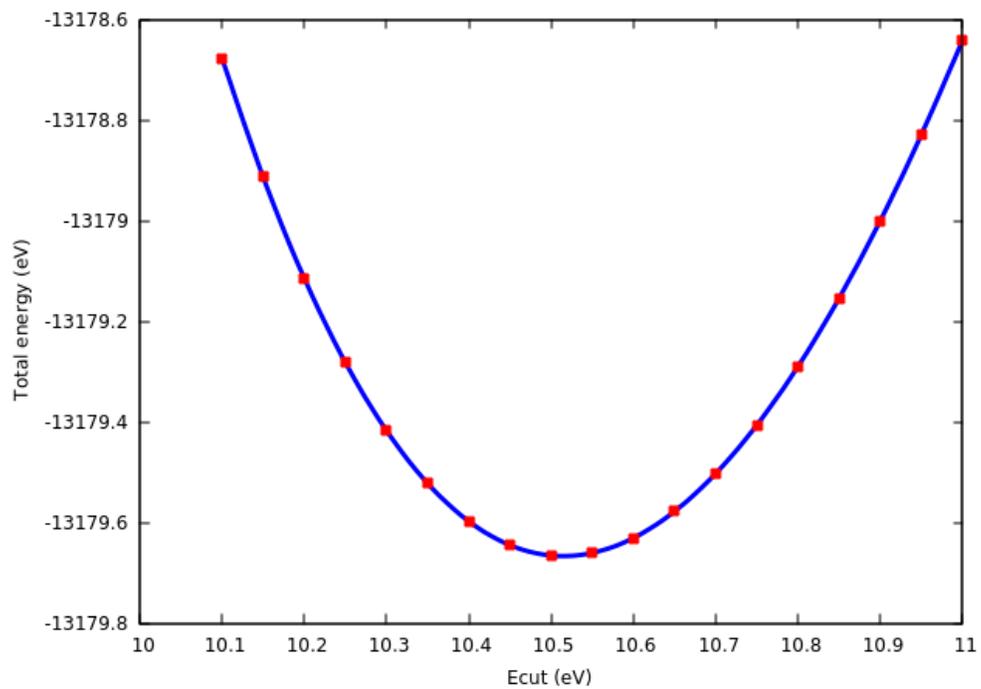
Como es posible observar en la **gráfica 19**, no parece existir una relación entre el número de puntos k y la polarización, no existe una convergencia con este parámetro, indicando que hasta este momento se estaban obteniendo resultados incorrectos.

El efecto que hacía falta era tomar en cuenta el magnetismo, los spines desapareados. Como se indicó anteriormente, lo primero que se tiene que realizar es un estudio de convergencia de la polarización del spin, desde entre valores de spin de valencia puramente up y down.

Se realizó un análisis de la polarización de spin con respecto a la energía y a la magnetización final de la celda. Los resultados de magnetización eran los mismos sin importar cual fuera el valor que se tomara de inicio ($8.76 \mu\text{B/celda}$ y -13180.56482 eV). El único requerimiento a cumplir es el hecho, conocido de manera experimental, de que la ferrita de bismuto es antiferromagnético [19]

6.5.2 Estructura centro-simétrica del BiFeO_3

Para realizar el cálculo de la polarización espontánea es necesario realizar una resta entre el valor de la polarización de la estructura relajada y la centro-simétrica. No existe una estructura centro-simétrica del BiFeO_3 , en la naturaleza no se encuentra. Para poder realizar el método de la fase de Berry se eligió la estructura centro simétrica del BaTiO_3 , el cual es un material ferroeléctrico muy usado y estudiado. La estructura es de tipo cubica, pero para fines de este trabajo se trabajó con la representación de la estructura cubica en simetría $R3c$, ya que con será a partir de esta que se podrá realizar comparaciones con la relajada y realizar distorsiones que nos lleven de una estructura a otra, obteniendo la rama de la polarización.



Relajación manual de la estructura R3c centro-simétrica

7. Discusión de los resultados

El trabajo que se realizó se puede dividir en dos segmentos: el análisis que se realizó mediante el software Abinit y los realizados con Quantum Espresso. Los primeros cálculos indican los parámetros de convergencia que son los óptimos para minimizar los recursos necesarios y el tiempo, manteniendo la exactitud requerida, a la vez se determinó los pseudopotenciales que producirían los mejores resultados con respecto al tiempo. Además, se determinó el tipo de algoritmo que logra la convergencia de la relajación estructural.

Todo lo anterior se realizó para determinar, a partir de múltiples estructuras propuestas, cuál sería la más conveniente al describir correctamente el sistema ferroeléctrico.

Al inicio se analizaron 3 estructuras:

- Una estructura que se componía de planos alternantes de sodio bismuto. El problema que se tuvo con esta estructura fue el hecho de que al relajar la estructura los titanios se desplazaron en direcciones contrarias, cancelando el momento dipolar eléctrico del sistema.
- Estructura romboedral R3c de 20 átomos. Esta estructura se obtiene a partir del BaTiO₃ centro simétrico. Aunque se use un arreglo romboedral para describir el sistema, la estructura sigue siendo centro simétrica. En este caso al realizar el movimiento de los átomos no se obtuvo un movimiento apreciable de los átomos, por lo que esta estructura no presentaba ferroelectricidad por lo que no representa al sistema NBTO. Probablemente esta estructura ya se encontraba en un mínimo de energía

local, y las barreras de potencial que el algoritmo debía de subir para buscar los demás mínimos no permitían analizar más puntos. Además, cuando se le coloca un grupo espacial al sistema y se realiza la relajación, lo que sucede es que el sistema no busca su mínimo de energía en demás simetrías, sino que respeta las operaciones del grupo puntual del sistema.

- Se colocó una estructura sin grupo espacial que consiste en 40 átomos. Al no tener las restricciones del grupo espacial, el algoritmo no se veía limitado por respetar las operaciones de simetría. La desventaja es el hecho de que se deben mover un mayor número de átomos lo que produce que el sistema no llegue a la convergencia.

Ninguna de las 3 estructuras permite reproducir correctamente sistemas ferroeléctricos.

Como se mencionó con anterioridad se encontró una estructura del NBTO en un artículo que analiza teóricamente los modos de vibración Raman. Se puede observar que esta estructura es en cierto modo similar a la de las capas alternantes de sodio bismuto, pero tiene grandes diferencias ya que las capas alternantes se colocan a través de la dirección de la diagonal principal, en vez de hacerlo a lo largo del eje x, además que la estructura se coloca con el vértice en el Titanio, mientras que en la sugerida se colocaba en los vértices.

En este momento se decidió comenzar a realizar los estudios de la estructura mediante Espresso, de los resultados obtenidos mediante Abinit se mantuvieron los pseudopotenciales. Además de eso se realizaron los estudios de convergencia habituales.

Uno de los problemas principales del NBTO es entender las interacciones que se dan dentro de la celda, una manera de estudiar estos fenómenos es mediante la densidad de estados, la cual indica el número de estados disponibles que pueden ocupar los electrones, separados por los que pueden ser aportados por cada uno de los átomos.

Generalmente si existe un tipo de enlace químico (hibridación) una gran parte de los estados disponibles de los átomos involucrados se ven traslapados los unos por los otros, indicando una fuerte interacción entre los átomos al poder estar los electrones en estados que no se pueden distinguir de un átomo a otro.

La razón para hacer un cálculo de la densidad de estados en la estructura centro simétrica, a pesar que esta no presente ferroelectricidad es como punto de comparación para determinar qué cambios sufrieron los elementos al manifestar ferroelectricidad.

En la estructura centro simétrico se puede ver:

- El sistema no presenta una band gap tan alto como en el caso de la estructura relajada. Este sistema no se comporta como un aislante, porque esto contribuye a que no presente ferroelectricidad este arreglo.
- La banda de valencia es constituida por básicamente los orbitales d del Titanio y los p del oxígeno, existe una pequeña hibridación entre estos orbitales.
- La banda de conducción se ve constituida por orbitales d del titanio.

- El sodio y bismuto casi no aportan estados disponibles por lo que se interpreta como que los electrones de valencia de estos elementos han sido removidos, y por ende, no presentan estados disponibles.

A partir de la DOS de la estructura relajada se determina:

- El band gap es mucho mayor que en la estructura centro simétrica, teniendo un valor cercano a los 3 eV. Teniendo un comportamiento de aislante permite que pueda presentarse el fenómeno ferroeléctrico.
- En la banda de valencia existe una contribución mayor de los orbitales p del oxígeno que la de los d del Titanio, existiendo una mayor hibridación entre estos átomos. El bismuto ya presenta una cantidad de estados disponibles, en especial los orbitales p. El sodio continúa donando sus electrones de valencia
- En el caso de la banda de conducción se observa que el titanio sigue presentando la mayoría de los estados, el siguiente elemento que contribuye es el Bismuto con su orbital p, existiendo una hibridación considerable entre el bismuto y el titanio, mas desde el punto de vista del bismuto. El oxígeno no presenta tantos estados a la conducción. Por último el sodio parece presentar contribuciones a la banda de conducción.

La banda más importante a estudiar es la de la valencia de la estructura relajada. Existe una hibridación considerable en los orbitales 2p del oxígeno y los orbitales 3d del Titanio. Esto está en congruencia con los estudios anteriores que se han realizado en materiales ferroeléctricos, existe un octaedro de oxígenos que

están alrededor del Titanio, el oxígeno se enlaza al Titanio y lo desplaza de su posición centro-simétrica.

Se puede ver a partir de la DOS que el NBTO presenta condiciones que son necesarias para que se da la ferroelectricidad, un band gap de aislante y una hibridación entre el Titanio y Oxígeno.

8. Conclusiones

8. Referencias