

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



TESIS

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS  
DEL ZIRCONATO DE CALCIO ( $\text{CaZrO}_3$ ) DOPADO,  
USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE  
DENSIDAD (DFT)**

**PRESENTADA POR:**

Br. MARIA DOLORES CHIRINOS  
LOPEZ

**PARA OPTAR AL TÍTULO  
PROFESIONAL DE FÍSICO**

**ASESOR:**

Dr. PASTOR RAUL CHURA SERRANO

**CO-ASESOR:**

Dr. ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

**CUSCO-PERÚ  
2025**

# INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que suscribe, **Asesor** del trabajo de investigación/tesistitulada: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS DEL ZIRCONATO DE CALCIO (CaZrO<sub>3</sub>) DOPADO, USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)

Presentado por: Dr. MARIA DOLORES CHIRINOS LOPEZ DNI N° 74461589  
presentado por: ..... DNI N°: .....  
Para optar el título profesional/grado académico de Físico

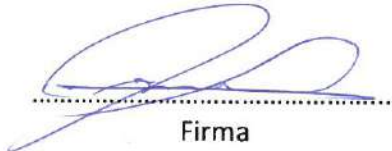
Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por dos veces, mediante el Software Antiplagio, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso de Sistema Antiplagio de la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 9%.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto las primeras páginas del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 21 de MAYO de 2025

  
Firma

Post firma PASTOR RAUL CHURA SERRANO

Nro. de DNI 23824828

ORCID del Asesor 0000 - 0001 - 8130 - 8127

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: **oid:** 27259:461190946

# MARIA DOLORES CHIRINOS LOPEZ

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS DEL ZIRCONATO DE CALCIO (CaZrO<sub>3</sub>) DOPADO, USANDO LA TEO...

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

---

### Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:461190946

Fecha de entrega

21 may 2025, 11:29 a.m. GMT-5

Fecha de descarga

21 may 2025, 11:42 a.m. GMT-5

Nombre de archivo

Tesis Física.pdf

Tamaño de archivo

11.9 MB

107 Páginas

26.474 Palabras

137.792 Caracteres

# 9% Overall Similarity




The combined total of all matches, including overlapping sources, for each database.

## Filtered from the Report

- Quoted Text
- Cited Text
- Small Matches (less than 20 words)
- Submitted works

---


## Top Sources

- 9%  Internet sources
- 3%  Publications
- 0%  Submitted works (Student Papers)

---

## Integrity Flags

### 1 Integrity Flag for Review

-  **Replaced Characters**  
108 suspect characters on 18 pages  
Letters are swapped with similar characters from another alphabet.

Our system's algorithms look deeply at a document for any inconsistencies that would set it apart from a normal submission. If we notice something strange, we flag it for you to review.

A Flag is not necessarily an indicator of a problem. However, we'd recommend you focus your attention there for further review.

# Dedicatoria

*Con profunda gratitud y orgullo, me dedico esta tesis. Este trabajo representa el fruto de innumerables horas de estudio, esfuerzo y dedicación. Agradezco a la persona que soy por su tenacidad y resiliencia, por no rendirse ante las dificultades y por siempre encontrar la fuerza para seguir adelante.*

*Me reconozco por haber mantenido la fe en mis capacidades y por haber trabajado incansablemente para alcanzar mis metas. Este logro es un testimonio de mi determinación y de mi compromiso con el conocimiento y el crecimiento personal.*

*A todas las noches de insomnio, los momentos de duda y los desafíos superados, les agradezco por haberme enseñado la importancia de la perseverancia y el valor del esfuerzo constante.*

*Estoy orgullosa de la persona en la que me he convertido y emocionada por el futuro que me espera. Este es solo el comienzo de muchos más logros por venir.*

*Con todo mi amor y admiración,*

*Marie.*

# Agradecimientos

*Quisiera empezar expresando mi más sincero agradecimiento a mis padres, el Sr. Simeón Chirinos Tinajeros y la Sra. Dolores Lopez Garcia, por su amor incondicional y apoyo constante a lo largo de mi carrera académica. Su aliento y sacrificio han sido fundamentales para alcanzar este logro.*

*A mis hermanos, Maria Fernanda y Luis Guillermo, por su constante apoyo y por estar siempre a mi lado en los momentos de alegría y dificultad. Su presencia ha sido una fuente de fortaleza para mí.*

*A mis asesores de tesis, al Dr. Pastor Raul Chura Serrano y al Dr. Abraham Pablo Aslla Quispe, sus guías expertas, paciencia y dedicación. Su orientación ha sido fundamental para el desarrollo y culminación de este trabajo.*

*A mi alma mater, la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, y a mis docentes por su compromiso con la excelencia académica y su invaluable apoyo durante mi formación. Sus enseñanzas y dedicación han sido fundamentales para mi crecimiento profesional.*

*Finalmente, agradezco a todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la culminación de esta tesis. Su apoyo y colaboración han sido invaluable. A todos ustedes, muchas gracias.*

*Marie.*

# Resumen

En esta investigación, se examinaron las propiedades multiferroicas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) con estructura ortorrómbico, inducidas por la presencia de elementos divalentes de tierras raras, en particular con europio y samario, introducidas como dopantes por sustitución en la posición del calcio dentro de la estructura cristalina del  $\text{CaZrO}_3$ , el cual es un material que presenta propiedades ferroeléctricas en su fase pura con una brecha de energía y polarización espontánea calculados de 3,954 eV y  $0,599 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . El estudio fue realizado dentro de la teoría de la funcional de densidad (DFT), en el cual primero se optimizó la estructura cristalina y las posiciones atómicas del sistema puro y dopado, considerando la aproximación BFGS, luego se realizó cálculos autoconsistentes de las ecuaciones de Kohn- Sham, utilizando la aproximación de PBE para la energía de intercambio y correlación, incluyendo el spin electrónico, el potencial de Hubbard para corregir las interacciones coulombianas entre los electrones en los orbitales  $f$  parcialmente llenos de los iones de tierras raras, seguidamente se calcularon las propiedades eléctricas y magnéticas, siendo la polarización espontánea evaluada dentro de la teoría King-Smith y Vanderbilt. Los resultados para el sistema dopado con Eu y Sm muestran que la brecha de energía disminuyó en ambos casos en 2,035 eV y 2,732 eV, respectivamente que indica que la propiedad dieléctrica del sistema puro se mantiene, por otra parte, encontramos que la polarización eléctrica incrementó en  $3,157 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $0,192 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , confirmando que el material dopado tiene propiedades ferroeléctricas que son más fuertes comparado con el sistema puro. En los resultados del cálculo autoconsistente muestran que el material puro no tiene respuesta magnética debido a que la magnetización total y magnetización absoluta son iguales a cero, por el contrario una vez introducida los dopantes encontramos una magnetización total y magnetización absoluta de  $7,0 \mu_B/\text{cell}$  y  $7,26 \mu_B/\text{cell}$  bajo la presencia de europio,  $6,0 \mu_B/\text{cell}$  y  $6,25 \mu_B/\text{cell}$  con samario, asociados a los electrones  $f$  de los dopantes, estos valores muestran que los materiales modificados presentan un comportamiento ferromagnético. Estos resultados son confirmados también por la distribución de cargas, la densidad de estados y la estructura de bandas. Debido a que los sistemas dopados estudiados en ambos casos presentan propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, concluimos que los materiales dopados  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$  y  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$  tienen comportamientos multiferroicos, que incrementan las potenciales aplicaciones del material en la industria.

**Palabras clave:** DFT, Materiales Multiferroicos,  $\text{CaZrO}_3$  dopado con Eu y Sm.

# Abstract

In this research, we examined the multiferroic properties of calcium zirconate ( $\text{CaZrO}_3$ ) with orthorhombic structure, induced by divalent rare earth elements presence, in particular europium and samarium, introduced as substitution dopants in the calcium position in the  $\text{CaZrO}_3$  crystal structure, which is a material that presents ferroelectric properties in its pure phase with a calculated gap energy and spontaneous polarization of 3,954 eV and  $0,599 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The study was performed within the density functional theory, in which we first optimize the crystal structure and atomic positions of the pure and doped systems, considering the BFGS approximation, then self-consistent calculation of the Kohn-Sham equations were performed, using the PBE approximation for the exchange and correlation energy, including the electronic spin, the Hubbard potential to correct the electron-electron Coulomb interactions in the partially filled  $f$  orbitals of the rare earth ions, then the electronic and magnetic properties were calculated, being the spontaneous polarization evaluated within the King-Smith and Vanderbilt theory. The results for the system doped with Eu and Sm show that the energy gap decreased in both cases at 2,035 eV and 2,732 eV respectively indicating that the dielectric property of the pure system is maintained, on the other hand we found that the electric polarization increased at  $3,157 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $0,192 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , confirming that the doped material have stronger ferroelectric properties compared to the pure system. The self-consistent calculation results show that the pure material has no magnetic response because the total magnetization and absolute magnetization are equal to zero, contrary once dopants introduced we found a total magnetization and absolute magnetization of  $7,0 \mu_B/\text{cell}$  and  $7,26 \mu_B/\text{cell}$  under the europium presence,  $6,0 \mu_B/\text{cell}$  and  $6,25 \mu_B/\text{cell}$  with samarium, associated to the  $f$  electrons of the dopants, these values show that the modified materials present a ferromagnetic behavior. These results are also confirmed by charge density distribution, density of states and band structure. Since both doped systems studied cases present ferroelectric and ferromagnetic properties, we conclude that the  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$  and  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$  doped materials have multiferroic behaviors, which increase the material potential applications in the industry.

**Keywords:** DFT, Multiferroic materials, Eu and Sm doped  $\text{CaZrO}_3$ .



# Índice

Índice de figuras	X
Índice de Tablas	XI
Lista de Abreviaturas	XII
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>4</b>
1.1. Situación Problemática . . . . .	4
1.2. Formulación del Problema . . . . .	5
1.2.1. Problema general . . . . .	5
1.2.2. Problemas específicos . . . . .	5
1.3. Justificación de la Investigación . . . . .	5
1.4. Objetivos . . . . .	6
1.4.1. Objetivo general . . . . .	6

1.4.2.	Objetivos específicos . . . . .	6
1.5.	Formulación de Hipótesis . . . . .	7
1.5.1.	Hipótesis general . . . . .	7
1.5.2.	Hipótesis específicas . . . . .	7
<b>2.</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>8</b>
2.1.	Antecedentes de la Investigación . . . . .	8
2.1.1.	Antecedentes Internacionales . . . . .	8
2.2.	El problema de muchos cuerpos . . . . .	10
2.3.	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	12
2.4.	Teoría de la funcional de densidad (DFT) . . . . .	13
2.4.1.	Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	14
2.4.2.	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	15
2.4.3.	Aproximación para el spin electrónico . . . . .	17
2.4.4.	Funcional de intercambio y correlación . . . . .	18
2.4.5.	Aproximación de densidad local (LDA) . . . . .	19
2.4.6.	Aproximación de gradiente generalizado (GGA) . . . . .	19
2.5.	El Potencial de Hubbard $\mathbf{U}$ . . . . .	20
2.6.	Teoría del Pseudopotencial . . . . .	22
2.7.	Teoría moderna de la polarización eléctrica . . . . .	23
2.7.1.	Polarización y fase de Berry . . . . .	25

2.8. Materiales multiferróicos . . . . .	28
2.8.1. Ferroelectricidad . . . . .	30
2.8.2. Ferromagnetismo . . . . .	32
2.9. Estructura Perovskita . . . . .	34
2.10. El Sistema Zirconato de Calcio . . . . .	35
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>37</b>
3.1. Tipo y Nivel de Investigación . . . . .	37
3.2. Unidad de Análisis . . . . .	38
3.3. Técnicas de recolección de información . . . . .	38
3.4. Técnicas de análisis e interpretación de la información . . . . .	39
3.5. Método de Validación de la Hipótesis . . . . .	39
3.6. Técnicas de Validación de la Hipótesis . . . . .	40
3.7. Método Computacional . . . . .	40
3.7.1. Principales comandos del software Quantum ESPRESSO . . . . .	42
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>46</b>
4.1. Zirconato de Calcio Puro . . . . .	46
4.1.1. Estructura Electrónica y DOS . . . . .	48
4.2. Zirconato de Calcio dopado . . . . .	56
4.2.1. Estructura Electrónica y DOS del $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ . . . . .	57
4.2.2. Estructura Electrónica y DOS del $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ . . . . .	63

4.3. Polarización Eléctrica Espontánea . . . . .	68
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>72</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>79</b>

# Índice de figuras

2.1. Representación esquemática de las interacciones en los materiales multiferróicos. . . . .	29
2.2. Representación del ciclo de histéresis ferroeléctrica para un cristal. . . .	31
2.3. Curva de histéresis de un material ferromagnético. . . . .	33
4.1. Celda unitaria del compuesto $\text{CaZrO}_3$ ortorrómbica, donde cada esfera representa un átomo de calcio (Ca), Zirconio (Zr) y oxígeno (O), según su posición en la red cristalina. . . . .	47
4.2. Energía total ( $R_y$ ) en función del número de cambio de posiciones obtenidos durante un proceso de relajamiento del sistema cristalino . .	48
4.3. Energía total en función de los parámetros de red, la línea continua es el ajuste usando la ecuación de estado de Murnaghan. . . . .	49
4.4. Densidad de carga proyectada sobre dos planos cristalinos, a) sobre el plano cristalino (0,1,0) y b) sobre el plano cristalino (0,0,1). . . . .	50
4.5. Densidad de carga proyectada sobre dos planos cristalinos, a) sobre el plano cristalino (0,2,0) y b) sobre el plano cristalino (0,0,2). . . . .	52
4.6. Estructura de bandas para el $\text{CaZrO}_3$ , representada alrededor de nivel de energía de Fermi. . . . .	53
4.7. Densidad de Estados Total para electrones con spin <i>up</i> (azul) y spin <i>down</i> (rojo) para el $\text{CaZrO}_3$ . . . . .	54

4.8. Densidad de Estados del $\text{CaZrO}_3$ , a) LDOS de calcio, b) LDOS de zirconio, c) LDOS de oxígeno y d) DOS. . . . .	55
4.9. Densidad de carga electrónica proyectada sobre el plano cristalino (0,0,2), a) $\text{CaZrO}_3$ puro y b) $\text{CaZrO}_3$ dopado con $\text{Eu}^{2+}$ . . . . .	58
4.10. Densidad de Estados del $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , a) LDOS del calcio, b) LDOS del zirconio, c) LDOS del oxígeno y d) LDOS del europio. . . . .	60
4.11. Estructura de bandas de energía del $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , próximo al nivel de energía de Fermi. . . . .	61
4.12. Densidad de Estados total para electrones con spin <i>up</i> (azul) y spin <i>down</i> (rojo) para a) $\text{CaZrO}_3$ puro y b) $\text{CaZrO}_3$ dopado con Eu. . . . .	62
4.13. Densidad de carga electrónica proyectada sobre el plano cristalino (0,0,2) para a) $\text{CaZrO}_3$ puro y b) $\text{CaZrO}_3$ dopado con Sm. . . . .	64
4.14. Estructura de bandas de energía para el $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ en las proximidades del nivel de energía de Fermi. . . . .	65
4.15. Densidad de Estados Total para electrones con spin <i>up</i> (azul) y spin <i>down</i> (rojo), a) $\text{CaZrO}_3$ puro y b) $\text{CaZrO}_3$ dopado con Sm. . . . .	66
4.16. Densidad de Estados del $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , a) LDOS del calcio, b) LDOS del zirconio, c) LDOS del oxígeno y d) LDOS del samario. . . . .	67

# Índice de Tablas

4.1. Parámetros de red $a$ , $b$ y $c$ en ( $\text{\AA}$ ), calculados y valores experimentales. . . . .	50
4.2. Principales características del calcio, zirconio, oxígeno y de las tierras raras divalentes utilizadas en el presente trabajo. . . . .	56
4.3. Parámetros estructurales del $\text{CaZrO}_3$ puro y dopado con Eu y Sm. . . . .	57
4.4. Brecha de energía en (eV) y polarización espontánea en ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), calculados para los casos de $\text{CaZrO}_3$ puro y dopado estudiados. . . . .	69

# Lista de Abreviaturas

$E_F$	Energía de Fermi
$E_g$	Brecha de energía prohibida
$E_{xc}$	Energía de intercambio y correlación
BFGS	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
CaZrO <sub>3</sub>	Zirconato de calcio
DFT	Teoría de la Funcional de Densidad (del inglés: Density Functional Theory)
DFT+U	Teoría de la Funcional de Densidad con Potencial de Hubbard
DOS	Densidad de Estados (del inglés: Density of States)
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado (del inglés: Generalized Gradient Approximation)
LDA	Aproximación de Densidad Local (del inglés: Local Density Approximation)
LDOS	Densidad Local de Estados (del inglés: Local Density of States)
LSDA	Aproximación de la Densidad Local de Spin (del inglés: Local Spin Density Approximation)
$P_s$	Polarización eléctrica espontánea
PAW	Método de Ondas Aumentadas Proyectadas (del inglés: Projector Augmented Wave method)
PBE	Aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof



# INTRODUCCIÓN

El zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) es un material cerámico que ha atraído considerable atención en la comunidad científica debido a sus propiedades dieléctricas y su potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos avanzados. Sin embargo, para ampliar su aplicabilidad en tecnologías emergentes, es esencial explorar desde el punto de vista teórico como experimental, las variaciones que sufren sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas cuando se introducen dopantes por sustitución consistentes de elementos de tierras raras.

En las últimas décadas, especialmente a partir de 1990, los avances teóricos desde la perspectiva de las teorías de primeros principios en el estudio de los materiales han logrado grandes avances, debido al gran desarrollo tecnológico alcanzado por la industria de la electrónica y microelectrónica, que posibilita la existencia de computadores con mayores capacidades de procesamiento y almacenamiento, así como la actualización continua de los códigos computacionales para la teoría de la funcional de densidad (DFT), así como los códigos computacionales para el post procesamiento de datos, permiten que cada vez se puedan predecir con mayor exactitud las propiedades de los materiales. En el estudio de las propiedades ferroeléctricas un avance significativo fue la propuesta de King-Smith y Vanderbilt para la teoría moderna de la polarización eléctrica en cristales, el cual permite determinar con precisión la polarización macroscópica de sistemas cristalinos periódicos, utilizando las fases de Berry de las funciones de onda de Kohn-Sham asociadas a los electrones de valencia.

Los materiales que exhiben múltiples propiedades de forma simultánea en una misma fase, conocidos como materiales multifuncionales, han atraído gran atención, dentro de ellas los materiales multiferroicos, que combinan propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, ofrecen un potencial tecnológico significativo para aplicaciones en la spintrónica y otros campos emergentes. El objetivo de la presente tesis es

estudiar las propiedades multiferroicas del sistema zirconato de calcio con estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) en estado puro y modificado con elementos divalentes de tierras raras. En particular, se investigan los materiales multiferroicos con dos propiedades ferroicas primarias (ferroeléctricas y ferromagnéticas) en función del contenido de tierra rara mediante métodos de primeros principios, que describen la naturaleza de los materiales desde el punto de vista de su composición atómica considerando las leyes de la mecánica cuántica. En este contexto, en lugar de resolver las ecuaciones de Schrödinger de muchos cuerpos interactuantes que describen nuestro sistema cristalino, se resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría de la funcional de densidad (DFT), donde las autofunciones y energías de las ecuaciones de Kohn-Sham se calculan de manera autoconsistente. En esta metodología, se incluye el espín electrónico para describir las propiedades magnéticas, del mismo modo incluimos el potencial de Hubbard para corregir la interacción coulombiana electrón-electrón de los electrones  $f$  fuertemente correlacionados, presentes en los iones de tierras raras usados como dopantes, los pseudopotenciales asociados a cada uno de los átomos son expresados por el método de las (PAW) (del inglés, *Projector Augmented Wave method*) y la energía de intercambio y correlación es expresado en la aproximación de gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). La naturaleza dieléctrica se describe en términos de la brecha de energía, calculado usando la estructura de bandas y la densidad de estados, resultado que permite utilizar la teoría moderna de la polarización para determinar la propiedad ferroeléctrica del material. De otro lado las propiedades magnéticas se analizan usando la magnetización total definida en función de la diferencia en la densidad electrónica de los electrones con espín-up y espín-down por debajo del nivel de Fermi.

Como punto de partida para el presente estudio se utilizaron los datos experimentales y teóricos publicados en la literatura científica, datos con la cuales construimos una estructura inicial para nuestra celda unitaria, con el fin de determinar la estructura cristalina del estado fundamental del material antes de evaluar las propiedades del material, proceso que es muy importante dado que la teoría del DFT es una teoría exacta para el estudio de las propiedades del material en el estado fundamental, siendo necesario en los casos donde las propiedades están relacionados a los estados desocupados de la banda de conducción realizar aproximaciones, tales como la aproximación de respuesta lineal usando dentro de la formulación de King-Smith y Vanderbilt para determinar la polarización eléctrica. El objetivo principal es el estudio de las propiedades electrónicas, ferroeléctricas y magnéticas del  $\text{CaZrO}_3$  dopado con (Eu) y (Sm) con una concentración de  $x = 0,25$ , revelando el estudio una inducción

de respuestas magnéticas en el material modificado como efecto de la presencia del dopante.

Para alcanzar el objetivo, se realizaron cálculos de los primeros principios utilizando la teoría de la funcional de densidad (DFT) implementado en el software Quantum ESPRESSO, que permite una modelización precisa de la estructura electrónica del  $\text{CaZrO}_3$  puro y dopado, proporcionando información detallada sobre la estructura electrónica, la densidad de estados (DOS), la estructura de bandas, la magnetización, entre otras propiedades. Se estudia la distribución de carga y cómo las modificaciones en la estructura electrónica afectan el comportamiento ferroeléctrico y magnético del material. Los resultados obtenidos permiten comprender el efecto de los dopantes en las propiedades del  $\text{CaZrO}_3$ , y proporcionan una perspectiva valiosa para futuras investigaciones y propuestas de potenciales aplicaciones para los materiales multiferroicos.

Esta tesis está organizada en cuatro capítulos. En el capítulo 1 presentamos el planteamiento del problema, conforme al proyecto de tesis aprobado, en el capítulo 2 describimos el marco teórico requerido para la investigación, siendo el punto principal la formulación de la teoría DFT según la propuesta de Hohenberg, Kohn y Sham (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), la aproximación colineal del espín electrónico, la teoría (DFT+U) DFT+U, el método PAW y la teoría moderna de la polarización eléctrica. En el Capítulo 3, se expone la metodología empleada en el trabajo, con énfasis en el método computacional y el uso del software Quantum ESPRESSO. En el capítulo 4, presentamos los principales resultados y las discusiones para comprender las propiedades del sistema  $\text{CaZrO}_3$  puro y modificado con tierras raras. Finalmente, presentamos las conclusiones obtenidas a partir de los resultados encontrados y señalamos nuestras perspectivas para futuras investigaciones.

# Capítulo 1

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1. Situación Problemática

A pesar de los significativos avances en el estudio de materiales multiferroicos, como los óxidos cerámicos con estructura tipo perovskita  $ABO_3$ , persisten desafíos fundamentales en la comprensión y optimización de sus propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales. El zirconato de calcio ( $CaZrO_3$ ), reconocido por su amplia gama de aplicaciones tecnológicas, ha sido menos explorado en términos de su comportamiento multiferroico, especialmente al introducir dopantes como tierras raras. Aunque la inclusión de impurezas permite personalizar las propiedades de los materiales, los efectos específicos de estos dopantes sobre la estructura cristalina, la densidad de estados, y la estructura de bandas del  $CaZrO_3$  siguen siendo poco entendidos.

En la actualidad, métodos teóricos como la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) ofrecen un marco poderoso para investigar estas propiedades; sin embargo, su implementación enfrenta limitaciones asociadas al costo computacional y la precisión de los cálculos en sistemas complejos, particularmente cuando la concentración de dopantes es cada vez más pequeña. Esto plantea preguntas críticas sobre cómo los dopantes pueden inducir propiedades multiferroicas en el  $CaZrO_3$  y qué tipo de

aplicaciones prácticas pueden derivarse de estos cambios.

En este contexto, resulta imprescindible realizar estudios que evalúen sistemáticamente los cambios inducidos por dopantes como el europio (Eu) y el samario (Sm) en las propiedades del  $\text{CaZrO}_3$ , no solo para ampliar el conocimiento fundamental en la física de materiales, sino también para ampliar el espectro de las potenciales aplicaciones de los materiales en nuevos dispositivos avanzados para la industria.

## 1.2. Formulación del Problema

### 1.2.1. Problema general

¿Es posible utilizar la teoría de la funcional de densidad (DFT) para explicar las variaciones de las propiedades electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) dopado mediante la sustitución del Ca con elementos de tierras raras?

### 1.2.2. Problemas específicos

- a) ¿Cuál es el efecto que produce la presencia de iones de europio (Eu) introducida como dopante en la estructura cristalina del  $\text{CaZrO}_3$  sobre las propiedades electrónicas y magnéticas?
- b) ¿Cuál es el efecto que produce la presencia de iones de samario (Sm) introducida como dopante en la estructura cristalina del  $\text{CaZrO}_3$  sobre las propiedades electrónicas y magnéticas?

## 1.3. Justificación de la Investigación

La investigación sobre materiales multiferroicos dopados es de gran importancia en el campo de la ciencia de materiales debido a su potencial para el desarrollo de dispositivos electrónicos avanzados. Los materiales multiferroicos, que exhiben simultáneamente propiedades magnéticas y ferroeléctricas, son altamente deseados para

una variedad de aplicaciones, desde la computación cuántica hasta la electrónica de consumo y la medicina. El zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) posee excelentes propiedades químicas y físicas, incluida la estabilidad química, es un material de interés en esta área debido a su estructura cristalina perovskita, que ofrece una plataforma ideal para la introducción controlada de dopantes. Sin embargo, a pesar de su potencial, todavía existen desafíos significativos en la comprensión y optimización de las propiedades multifuncionales de  $\text{CaZrO}_3$  dopado. La justificación de esta investigación radica en la necesidad de abordar estos desafíos y avanzar en el conocimiento de los materiales multiferroicos dopados. La introducción de dopantes, puede modular las propiedades magnéticas y ferroeléctricas del  $\text{CaZrO}_3$ , lo que abre nuevas oportunidades para su aplicación en dispositivos electrónicos. Al utilizar la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT), esta investigación proporcionará una comprensión detallada de los efectos del dopaje en las propiedades electrónicas y estructurales del  $\text{CaZrO}_3$  a nivel atómico. Estos conocimientos son fundamentales para el diseño racional de materiales multiferroicos con propiedades optimizadas para aplicaciones tecnológicas específicas. Además, la investigación en este campo contribuirá al avance de la ciencia de materiales y la tecnología de dispositivos, brindando nuevas perspectivas sobre la síntesis, caracterización y aplicación de materiales multifuncionales dopados. En última instancia, se espera que los resultados de esta investigación impulsen el desarrollo de aplicaciones más eficientes y versátiles en la industria moderna.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Explicar las variaciones en las propiedades electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) dopado mediante la sustitución del Ca con elementos de tierras raras (Eu y Sm), usando la Teoría de la Funcional de Densidad.

### 1.4.2. Objetivos específicos

- a) Investigar el efecto de la presencia de iones de europio (Eu) como dopante en la estructura cristalina del  $\text{CaZrO}_3$  sobre sus propiedades electrónicas y magnéticas.

- b) Determinar el impacto de la introducción de iones de samario (Sm) en la estructura cristalina del  $\text{CaZrO}_3$  en relación con sus propiedades electrónicas y magnéticas.

## 1.5. Formulación de Hipótesis

### 1.5.1. Hipótesis general

Las propiedades electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) dopado con europio (Eu) y samario (Sm) calculadas utilizando la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) evidencian cambios en la brecha de energía, así mismo cambios en la polarización eléctrica y la magnetización, mostrando que el material dopado tiene propiedades multiferróicas debido a la presencia de Eu y Sm en la red cristalina.

### 1.5.2. Hipótesis específicas

- a) La incorporación de Eu en sustitución de Ca en la estructura del  $\text{CaZrO}_3$  altera la simetría cristalina, reduce la brecha de energía, refuerza la ferroelectricidad e induce propiedades magnéticas por la presencia de electrones  $4f$  del Eu.
- b) La incorporación de Sm en sustitución de Ca en el  $\text{CaZrO}_3$  modifica la simetría cristalina, reduce la brecha de energía, incrementa ligeramente la ferroelectricidad e induce propiedades magnéticas por la presencia de electrones  $4f$  del Sm.

# Capítulo 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes de la Investigación

#### 2.1.1. Antecedentes Internacionales

(El Badraoui, Dahbi, Tahiri, El Bounagui, y Ez-Zahraouy, 2023) en el artículo: A DFT study of electronic structure and optical properties of the pure, doped and co-doped  $\text{CaZrO}_3$  perovskite for photovoltaic applications.

**Resumen:** Según (El Badraoui y cols., 2023), el estudio donde investiga los efectos del  $\text{CaZrO}_3$  dopado con V y/o N sobre las propiedades electrónicas y ópticas utilizando cálculos de la teoría de la funcional de densidad con polarización de espín. Encontró que los resultados obtenidos del  $\text{CaZrO}_3$  puro concuerdan completamente con los datos experimentales. Además, las impurezas de V y N disminuyen y transforman la considerable banda prohibida electrónica de un aislante indirecto (4,964 eV para el  $\text{CaZrO}_3$  puro) a un semiconductor directo (1,369 eV para  $\text{CaZr}_{0,8750}\text{V}_{0,1250}\text{O}_{2,9584}\text{N}_{0,0416}$ ). Por lo tanto, el coeficiente de absorción de la estructura  $\text{CaZr}_{0,8750}\text{V}_{0,1250}\text{O}_{2,9584}\text{N}_{0,0416}$  mejora en la región visible, lo que es bastante notable para las células solares. Además, las entalpías de formación calculadas confirman que todas las estructuras estudiadas son termodinámicamente estables.



(Abraham, Yedukondalu, y Vaitheeswaran, 2017) en el artículo: Structural, electronic and lattice dynamical properties of perovskite  $\text{CaZrO}_3$  under high pressure.

**Resumen:** (Abraham y cols., 2017) en su artículo presentan las propiedades estructurales, electrónicas y dinámicas de la red de la perovskita  $\text{CaZrO}_3$  (CZO) sometida a presiones de hasta 30 GPa mediante cálculos de teoría de la funcional de densidad. Los parámetros de red y el módulo de volumen obtenidos mediante el funcional estándar PBE-GGA concuerdan con los datos experimentales. Las curvas de dispersión de fonones calculadas a presiones de 0 y 30 GPa muestran la estabilidad dinámica de la fase ambiente del CZO bajo alta presión. La estructura electrónica calculada utilizando el potencial de Tran-Blaha modificado por Becke-Johnson (TB-mBJ) muestra que el CZO es un aislante de banda directa con una banda de 4,93 eV que es comparable con el valor experimental de 5,7 eV y que aumenta con la presión.

La evolución de los parámetros de la celda unitaria de la perovskita  $\text{CaZrO}_3$ , una perovskita ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pbnm, se ha determinado a una presión de 8,7 GPa a temperatura ambiente utilizando mediciones de difracción de rayos X de monocristal. Un ajuste de una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden a los datos de presión-volumen produce valores de  $V_0 = 258,04(2) \text{ \AA}^3$ ,  $K_{T0} = 154(1) \text{ GPa}$  y  $K_0 = 5,9(3)$ . Aunque la perovskita  $\text{CaZrO}_3$  no muestra ninguna transición de fase en este rango de presión, la compresión de la estructura es anisotrópica con [010] aproximadamente un 20% menos compresible que [100] o [001]. Los módulos de compresión para los parámetros de la celda unitaria son:  $K_{a0} = 142(1) \text{ GPa}$  y  $K'_{a0} = 4,4(2)$ ,  $K_{b0} = 177(2) \text{ GPa}$  y  $K'_{b0} = 9,4(5)$ ,  $K_{c0} = 146(2) \text{ GPa}$  y  $K'_{c0} = 5,4(4)$ . La comparación con otras perovskitas ortorrómbicas de óxido de Ca muestra que hay un aumento sistemático en la anisotropía de compresión con el aumento de la distorsión de la simetría cúbica.

(Hou, 2008) en su artículo: Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic  $\text{CaZrO}_3$ .

**Resumen:** Según (Hou, 2008) utilizando el método pseudopotencial de onda plana dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), realiza el estudio de las constantes elásticas y las estructuras electrónicas de  $\text{CaZrO}_3$  cristalizado en estructura cúbica perovskita. Las constantes elásticas independientes del  $\text{CaZrO}_3$  cúbico, que obtiene calculando las tensiones inducidas por la deformación, satisfacen el requisito de estabilidad mecánica e indican que el  $\text{CaZrO}_3$  cúbico podría ser estable. Descubre

que el  $\text{CaZrO}_3$  cúbico es un aislante indirecto con una banda de energía GGA de 3,30 eV. La parte inferior de las bandas de conducción del  $\text{CaZrO}_3$  cúbico está formada principalmente por estados Ca-3d con alguna mezcla de estados Zr-4d y Ca-4s, mientras que la parte superior de las bandas de valencia está dominada por estados O-2p. El enlace Zr-O tiene un importante carácter covalente, mientras que el enlace Ca-O es típicamente iónico.

(Islam, Davies, y Gale, 2001) en el artículo: Proton Migration and Defect Interactions in the  $\text{CaZrO}_3$  Orthorhombic Perovskite: A Quantum Mechanical Study.

**Resumen:** (Islam y cols., 2001) en su artículo, utilizan técnicas de mecánica cuántica basadas en la teoría de la funcional de densidad para investigar el mecanismo y la energía del transporte de protones en el  $\text{CaZrO}_3$  con estructura de perovskita. Sus cálculos demuestran que la estructura cristalina ortorrómbica observada (compuesta por octaedros  $[\text{ZrO}_6]$  inclinados) se reproduce con precisión. Las simulaciones de dinámica molecular de mecánica cuántica confirman que el mecanismo de difusión implica la transferencia de protones de un ion de oxígeno al siguiente (mecanismo de tipo Grötthuss) y también indican la importancia de la dinámica vibracional del oxígeno. Para cada evento de salto, la distancia oxígeno-oxígeno se contrae a aproximadamente  $2,4 - 2,5 \text{ \AA}$  para ayudar a la transferencia de protones. Mediante la exploración de los perfiles de energía para la transferencia de protones, se encuentra una barrera de energía muy baja para la ruta de interoctaedros O(1) - O(1). Sin embargo, la conducción de protones de largo alcance puede implicar la transferencia de protones O(1) - O(2) como paso limitante de la velocidad con una barrera de energía calculada de 0,74 eV. Se predice que las energías de enlace para pares dopantes de hidroxilo que involucran iones dopantes  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{In}^{3+}$  son favorables y son compatibles con las energías de “atrapamiento” de protones observadas en experimentos previos de relajación de espín de muones y dispersión de neutrones cuasielástica.

## 2.2. El problema de muchos cuerpos

La investigación sobre las propiedades de los materiales es esencial para la sociedad, ya que afecta al desarrollo científico, tecnológico, social y económico. En las últimas décadas, han habido importantes avances tanto en la investigación teórica como en la experimental. Los avances teóricos están relacionados principalmente al desarrollo de

la teoría de la funcional de densidad (DFT), que permite abordar el problema cuántico de muchos cuerpos como un problema de una sola partícula en un campo efectivo, utilizando la densidad electrónica, que depende de tres variables espaciales.

En la Mecánica Cuántica el objetivo principal es determinar las funciones de onda y niveles de energía como soluciones de la ecuación de Schrödinger, propuesta por el físico austriaco Erwin Schrödinger en el año 1926 (Schrödinger, 1926). Los materiales cristalinos en la mecánica cuántica, se modelan como sistemas de muchos cuerpos compuestos por electrones y núcleos atómicos que interactúan entre sí según el operador hamiltoniano no relativista dada por la ecuación (2.1), donde el primer término describe la energía cinética de los electrones, el segundo término el efecto de los núcleos atómicos sobre los electrones, el tercer término la interacción electrón-electrón, el cuarto término la energía cinética de los núcleos y el último término la interacción núcleo-núcleo.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde:  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{R}_\alpha$  y  $m$ ,  $M_\alpha$  son las posiciones y masa de los electrones y los núcleos atómicos respectivamente,  $Z_\alpha$  es el número atómico de los átomos.

Con el fin de extraer las propiedades del material descrito por el hamiltoniano (2.1) se debe resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que toma la forma de la correspondiente ecuación de valor propio:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \quad (2.2)$$

Resolver la ecuación (2.2) es un desafío arduo, ya que en la mecánica cuántica se obtienen soluciones analíticas en casos muy excepcionales. Por lo tanto, para estudiar las propiedades de los materiales se requiere utilizar aproximaciones, una de las más destacadas es la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927).

### 2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer simplifica el problema de muchos cuerpos en los sólidos cristalinos, describiendo por separado el comportamiento de los núcleos y de los electrones, debido a que la relación entre las masas de los electrones y las de los núcleos atómicos, es que la masa  $M_\alpha$  del núcleos atómicos es muchísimo mayor que la masa  $m$  del electrón, esta diferencia de masas hace que cualquier movimiento que tenga el electrón no afecte el comportamiento de los núcleos atómicos, en cambio una pequeña alteración en la posición del núcleo tiene un efecto inmediato y grande sobre los electrones. Bajo esta premisa, en la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), consideramos que los electrones se mueven en un campo efectivo generado por núcleos atómicos fijos, despreciando de esa forma la energía cinética de los núcleos atómicos en el hamiltoniano (2.1), esta consideración permite desacoplar el hamiltoniano total en una parte electrónica  $\hat{H}_{el}$  y otra nuclear  $\hat{H}_N$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N, \quad (2.3)$$

donde:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.5)$$

El desacoplamiento del hamiltoniano permite que la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  en (2.2) se pueda escribir como producto de una función de onda electrónica  $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  y una función de onda nuclear  $\phi(\mathbf{R}_\alpha)$ .

$$\hat{H}_{el} \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \quad (2.6)$$

Aun cuando para obtener la función de onda electrónica debemos resolver la ecuación de Schrödinger (2.6) en lugar de la ecuación (2.2), determinar  $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  es un problema de muchos cuerpos interactuando entre sí, y por tanto no tiene una solución general, pero es una aproximación importante para el estudio del comportamiento de los electrones.

Una primera propuesta para resolver el problema electrónico fue planteando en 1928 por Douglas Hartree (Hartree, 1928) asumiendo que cada electrón está bajo la acción de un campo efectivo y es tratado por una ecuación de Schrödinger separado. En 1930 Jhon Slater (Slater, 1930) y Vladimir Fock (Fock, 1930) vieron que el modelo de Hartree no tenía en cuenta el principio de la antisimetría de la función de onda electrónica, y reformularon el modelo de Hartree para el modelo de Hartree-Fock que utiliza la determinante de Slater (Slater, 1930). En el presente trabajo los niveles de energía y funciones de onda electrónicas dadas por la ecuación (2.6) son determinadas utilizando la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), que transforma el problema de muchos cuerpos a un problema equivalente donde tenemos únicamente un electrón que se mueve bajo el campo efectivo de Kohn-Sham, con funciones de onda dependientes solamente de tres variables espaciales.

## 2.4. Teoría de la funcional de densidad (DFT)

El origen de la teoría de la funcional de densidad se remonta a finales de la década de 1920 a un método para determinar el estado fundamental de átomos con muchos electrones. Este método está basado en consideraciones semiclásicas y estadísticas, desarrollado de forma independiente por Llewellyn Thomas (Thomas, 1927) y Enrico Fermi (Fermi, 1927). El objetivo del modelo es calcular la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  y el potencial efectivo  $V_{ef}(\mathbf{r})$ , considerando los electrones como un gas de Fermi en el estado fundamental, confinados en el potencial efectivo  $V_{ef}(\mathbf{r})$  que tiende a cero en el infinito. Sin embargo, la teoría de la funcional de densidad fue desarrollada en la década de 1960, cuando Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964) mostraron que la energía total en el estado fundamental es un funcional único de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , así como que la densidad electrónica minimiza este funcional de energía. El desarrollo más importante ocurrió el año siguiente, cuando Kohn y Sham ((Kohn y Sham, 1965)) establecieron la ecuación de Kohn-Sham, cuya solución autoconsistente permite calcular la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , del estado fundamental. Debido a sus contribuciones a la teoría del DFT Walter Kohn ganó el premio nobel de química en 1998.

### 2.4.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

A partir de 1964 se abrió una nueva era para el estudio de la estructura electrónica de los materiales. Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964) demostraron que para un conjunto de electrones que interactúan entre sí, bajo la acción del potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , producido por los núcleos atómicos, la energía total en el estado fundamental puede ser descrito unívocamente como una funcional de la densidad de carga electrónica  $n(\mathbf{r})$  en lugar de las funciones de onda. En esta publicación Hohenberg y Kohn muestran las pruebas de dos teoremas que son la base de la teoría de la funcional de densidad, siendo la gran ventaja de esta teoría introducir la densidad electrónica, que depende solo de las tres variables espaciales, siendo por tanto una cantidad más fácil de evaluar comparado con las funciones de onda, permitiendo que sistemas cuánticos más complejos sean susceptibles a ser modelados. Dado que las pruebas de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn son reproducidos en numerosos trabajos, aquí presentamos únicamente los enunciados de los teoremas.

**Teorema 1.** *Dado un sistema de  $N$ -partículas el potencial externo  $V(\mathbf{r})$  que actúa sobre los electrones es un funcional único de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental.*

A raíz de este teorema, es factible representar el hamiltoniano, la energía cinética, la energía potencial y otros observables en función de la densidad de carga electrónica.

**Teorema 2.** *La energía total del estado fundamental  $E_0[n]$  es única para la densidad  $n(\mathbf{r})$  exacta.*

$$E_0[n(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

La formulación de la energía total en su estado fundamental se logra mediante el principio variacional, aplicado a la energía total en términos de la densidad electrónica. Esto conlleva a que la densidad electrónica del estado fundamental minimice globalmente la funcional de energía.

## 2.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Tras la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn en 1964, Kohn y Sham establecieron en 1965 las ecuaciones de Kohn-Sham (Kohn y Sham, 1965) y propusieron un método de solución autoconsistente para calcular la densidad electrónica que minimiza el funcional de energía total. En esta sección, presentamos la formulación estándar, que comienza expresando el funcional de energía total como:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + F[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]. \quad (2.8)$$

Donde  $V(\mathbf{r})$  expresa el potencial externo que ejercen los núcleos atómicos sobre los electrones y  $F[n(\mathbf{r})]$  es una funcional que contiene los términos de la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón clásica como cuántica:

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

Donde  $G[n(\mathbf{r})]$  es una funcional universal desconocida de la densidad electrónica. Motivo por el cual Kohn y Sham propusieron aproximar  $G[n(\mathbf{r})]$  como la suma de la funcional de energía cinética  $T_s[n(\mathbf{r})]$  del sistema de electrones no interactuantes más una funcional  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  de energía de intercambio y correlación (del inglés, *exchange and correlation energy*) que representa las correcciones no clásicas en el modelo de partículas independientes,

$$G[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

quedando la funcional de energía total en la forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.11)$$

Considerando las funcionales del potencial externo  $V[n(\mathbf{r})]$  y el potencial de Hartree  $U_H[n(\mathbf{r})]$  que describe las interacciones electrón-electrón reescribimos (2.11) como:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

Para calcular la energía total en el estado fundamental mediante (2.11) ó (2.8) necesitamos: *i*) un método para encontrar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , que minimiza la energía total  $E[n(\mathbf{r})]$ , *ii*) determinar la energía cinética  $T_s[n(\mathbf{r})]$ , que en términos de las funciones de onda es dado por la ecuación (2.13), y *iii*) una buena aproximación para la energía de intercambio y correlación.

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*[n(\mathbf{r})] \nabla^2 \psi_i[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.13)$$

Los problemas *i*) y *ii*) son resueltos tratando de forma auto-consistente a las ecuaciones de Kohn-Sham, que resultan de aplicar el principio variacional para minimizar la funcional de energía total (2.12) respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$ , imponiendo que  $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$ :

$$\delta \{E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon N\} = 0, \quad (2.14)$$

donde  $\varepsilon$  es el multiplicador de Lagrange introducido debido a la relación que tiene la energía total con el número de partículas  $N$ .

Reemplazando  $E[n(\mathbf{r})]$  de (2.12) en la ecuación (2.14) tenemos,

$$\int \left\{ V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \right\} n(\mathbf{r}) d^3r = 0, \quad (2.15)$$

para un número fijo de electrones,

$$\varepsilon = V_{eff} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}, \quad (2.16)$$

donde el potencial efectivo  $V_{eff}$  es definido como:

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (2.17)$$



considerando la funcional de energía (2.11) expresamos (2.17) como,

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (2.18)$$

$$= V(\mathbf{r}) + V_H + V_{xc}. \quad (2.19)$$

siendo  $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$  el potencial de intercambio y correlación.

Debido a que las funcionales  $T_s[n]$  y  $E_{xc}[n]$  no son conocidas, no es posible resolver la ecuación (2.15), siendo la idea principal de Kohn y Sham tratar el sistema de partículas interactuantes como un sistema de partículas independientes bajo la acción de un potencial efectivo  $V_{eff}$ . De tal forma, que la ecuación de Euler-Lagrange (2.16) se transforma en la ecuación de Schrödinger de una sola partícula independiente en un campo efectivo  $V_{eff}$ ,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

con

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.21)$$

donde  $\psi_i(\mathbf{r})$  y  $\varepsilon_i$  son las eigenfunciones y eigenvalores de energía de un sistema de partículas no interactuantes, dentro de un potencial efectivo  $V_{eff}$ . Las ecuaciones (2.20) e (2.21) constituyen las ecuaciones de Kohn y Sham, que se deben resolver auto-consistentemente. Proceso que inicia a partir de una densidad electrónica inicial, se determina el potencial efectivo (2.18), se determina las nuevas funciones de onda e niveles de energía dadas por (2.20), se evalúa la convergencia de  $n(\mathbf{r})$ , y se repite el proceso hasta encontrar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental.

### 2.4.3. Aproximación para el spin electrónico

En las subsecciones anteriores, discutimos la forma habitual de la teoría del DFT con la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$  como la variable fundamental a temperatura cero. En esta sección, sin embargo, presentamos la reformulación de la DFT propuesta por Barth y Hedin, donde escribimos la energía total del estado fundamental de un sistema considerando la polarización del spin electrónico en términos de las densidades de carga

$n^\uparrow(\mathbf{r})$  y  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  de electrones con spin up y spin down, en la forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] \quad (2.22)$$

Con:

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Siendo  $n(\mathbf{r})$  la densidad electrónica y  $m(\mathbf{r})$  la magnetización electrónica.

La manera usual de expresar la funcional universal  $G[n, m]$  es usar la energía cinética de los electrones no interactuantes y la energía de intercambio y correlación:

$$G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

Resultando la ecuación de Kohn-Sham en la forma:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

#### 2.4.4. Funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones (2.20) y (2.26) es preciso conocer de manera explícita la forma del  $E_{xc}$ . Con este fin, desde el nacimiento de la Teoría de la Funcional de Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de la Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés *Local Density Approximation*), la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés *Generalized Gradient Approximation*), la aproximación de la densidad local de spin (LSDA, por sus siglas en inglés *local spin density approximation*), entre otras aproximaciones.

### 2.4.5. Aproximación de densidad local (LDA)

Propuesta por Kohn y Sham (Kohn y Sham, 1965), asumiendo que la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$  varía suavemente, de forma que la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  es aproximada con la energía de un sistema homogéneo de electrones dada en la forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

siendo  $\varepsilon_{xc}$  la energía de intercambio y correlación por electrón del gas de electrones homogéneo de densidad  $n(\mathbf{r})$ . De forma general en la aproximación LDA se separa la energía  $\varepsilon_{xc}$  por electrón como la suma de dos partes, denominadas como energía de correlación ( $\varepsilon_c$ ) y energía de intercambio ( $\varepsilon_x$ ),

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_c[n] + \varepsilon_x[n]. \quad (2.28)$$

La energía de intercambio  $\varepsilon_x[n]$  para un gas de electrones es determinada usando funciones de ondas planas de la energía de intercambio de Hartree-Fock (Kohn y Sham, 1965).

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{k,k'} \int \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_{k'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{k'}(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

Resultando:

$$\varepsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.30)$$

Algunas propiedades de sólidos y moléculas pueden ser encontradas utilizando la técnica LDA, pudiendo proporcionar resultados satisfactorios para distancias de equilibrio, frecuencias vibratorias, geometría molecular y densidad de carga. Sin embargo, falla en predecir la energía de enlace, las propiedades de los materiales magnéticos, los sistemas físicos con fuerte correlación, la descripción del estado fundamental y los semiconductores (Barth, 2004).

### 2.4.6. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Kohn y Sham además de proponer la aproximación LDA, propusieron para un gas de electrones una expansión de la energía de intercambio  $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$ , donde  $n_0(\mathbf{r})$  es una densidad constante y  $\delta n(\mathbf{r})$  un pequeño cambio en la densidad.

Pero los resultados, no fueron los esperados debido a que esta expansión no cumple con la suma de los términos de intercambio y correlación. Sin embargo, actualmente encontramos mejores aproximaciones que la LDA, conocidas como Aproximaciones GGA, que constituyen un tipo de funcionales semi-locales de la forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r})f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Donde  $f$  es una función de la densidad  $n(\mathbf{r})$  y su gradiente  $\nabla n(\mathbf{r})$  que expresa los efectos de no homogeneidad de la densidad de carga electrónica (Perdew y Yue, 1986; Perdew, Burke, y Wang, 1996). En la literatura existen varias alternativas para la  $E_{xc}^{GGA}$ , siendo la aproximación de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996) de las más importantes.

Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

## 2.5. El Potencial de Hubbard U

La Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) es una herramienta eficaz para estudiar las propiedades electrónicas y mecánicas de los materiales, pero su precisión depende de la aproximación usada para la energía de intercambio y correlación. Este término es crucial para obtener resultados consistentes con los datos experimentales. Sin embargo, para materiales con electrones fuertemente correlacionados (como metales de transición con orbitales  $d$  y tierras raras con orbitales  $f$  parcialmente llenos), la DFT puede fallar, prediciendo comportamientos de material conductor en materiales que son aislantes en la práctica, un problema conocido como aislantes de Mott (Anisimov, Zaanen, y Andersen, 1991). Para resolver este desafío y obtener resultados que sean acordes con los experimentos, es necesario utilizar en el modelamiento computacional bases más grandes para las funciones de onda o usar funcionales que incluyen en su formulación soluciones exactas de las ecuaciones de Hartree-Fock, aun así para algunos semiconductores con electrones fuertemente correlacionados estas soluciones pueden fallar en predecir la brecha de energía (Himmetoglu, Floris, de Gironcoli, y Cococcioni, 2014). Una alternativa fiable que además reduce el costo computacional es

el método del DFT+U, que utiliza el potencial de Hubbard U que describe la interacción Coulombiana entre electrones en determinados orbitales (Cococcioni y de Gironcoli, 2005). En el método DFT+U debido a la facilidad de implementación en los códigos computacionales el método LDA+U es el utilizado ampliamente, siendo el modelo más simple que incluye la llamada repulsión no local originada por la repulsión de Coulomb entre los electrones en los mismos orbitales atómicos, y puede, por tanto, explicar la transición entre el comportamiento conductor y aislante de los sistemas con electrones fuertemente correlacionados en el modelo de Hubbard (Hubbard y Flowers, 1963). El hamiltoniano del modelo de Hubbard en segunda cuantización se expresa de manera simplificada como:

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.32)$$

donde  $\langle i, j \rangle$  indica la suma sobre los primeros vecinos,  $c_{i,\sigma}^\dagger$ ,  $c_{j,\sigma}$  y  $n_{i,\sigma}$  son los operadores de creación, aniquilación y número de electrones en el sitio  $i$  y spin  $\sigma$  respectivamente, la magnitud  $t$  es el parámetro de Hopping que describe la probabilidad de que electrones de valencia puedan saltar de un sitio a otro, por otra parte el termino  $U$  de repulsión de Coulomb es considerada para los electrones fuertemente correlacionados  $d$  y  $f$  en el mismo átomo (Cococcioni y de Gironcoli, 2005). Anisimov y sus colaboradores (Anisimov y cols., 1991; Anisimov, Solovyev, Korotin, Czyżyk, y Sawatzky, 1993; Solovyev, Dederichs, y Anisimov, 1994) con el fin de explicar la interacción de Coulomb en los aislantes de Mott, que no son adecuadamente descritas dentro de la teoría LDA, corrigen el funcional de energía adicionando una interacción no local  $E_{Hub}$  semejante al modelo de Hubbard,

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[n_m^{I\sigma}] - E_{DC}[n^{I\sigma}] \quad (2.33)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica y  $n^{I\sigma}$  son las ocupaciones de los orbitales atómicos del átomo  $I$  que experimenta el termino de Hubbard. El último termino en (2.33) es sustraído para evitar el doble conteo de las interacciones contenidas en  $E_{Hub}$  y en  $E_{LDA}$ ,  $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$  es la ocupación total proyectada por spin en el átomo  $I$ . La definición original (2.33) no es invariante con la rotación del conjunto base de orbitales atómicos usados para definir las ocupaciones  $n_m^{I\sigma}$ . Por lo tanto, fue propuesta una formulación rotacionalmente invariante, donde la dependencia orbital de  $E_{Hub}$  es prestada de la teoría de Hartree-Fock (Liechtenstein, Anisimov, y Zaanen, 1995; Anisimov, Aryasetiawan, y Liechtenstein, 1997). El termino  $E_{DC}[n^{I\sigma}]$  de doble conteo

es,

$$E_{DC}[n^{I\sigma}] = \sum_I \frac{U}{2} n^I (n^I - 1) - \sum_I \frac{J}{2} [n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)]. \quad (2.34)$$

donde los términos  $U$  y  $J$  son evaluados en términos de las integrales radiales  $F^k$  de Slater (Anisimov y cols., 1993).

## 2.6. Teoría del Pseudopotencial

Se sabe que en los materiales sólidos los electrones cercanos a los núcleos atómicos sienten un fuerte potencial de atracción, llamados electrones del núcleo, tienen una participación despreciable en los enlaces químicos, preservando así las características de sus orbitales atómicos. Por otro lado, los electrones de valencia (más alejados del núcleo, en los últimos niveles de energía ocupados) desempeñan un papel importante en los enlaces químicos y determinan la mayoría de las propiedades físicas de sólidos y moléculas. El potencial que sienten los electrones de valencia es mucho menos atractivo y sus orbitales tienen formas más suaves. De esta forma, la idea fundamental de la teoría de los pseudopotenciales es sustituir el potencial Coulombiano de los núcleos atómicos y los efectos de los electrones del núcleo por un potencial efectivo que actúa sobre los electrones de valencia (Martin y cols., 2008). Las propuestas de pseudopotenciales no son únicas, existe una amplia libertad de elección con el fin de simplificar los cálculos y la interpretación de las estructuras electrónicas resultantes. Así mismo, los pseudopotenciales de norma conservada (del inglés, *norm-conserving*) (Hamann, Schlüter, y Chiang, 1979) y ultrasuaves (del inglés, *ultrasoft*) (Vanderbilt, 1990), han tenido éxito en muchos estudios. Otra propuesta proviene de ondas planas ortogonalizadas (OPW, del inglés, *orthogonalized plane waves*), que propone describir las funciones de onda del electrón de valencia  $\psi_v$  como una combinación lineal de ondas planas y los estados de los electrones del núcleo  $\psi_c$ , con la condición de que las funciones  $\psi$  y  $\psi_c$  sean ortogonales (Herring, 1940; Woodruff, 1957), en la siguiente forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c b_c |\psi_c\rangle \quad (2.35)$$

Siendo  $\phi$  una función de onda suave (pseudofunción de onda) descrita en términos de ondas planas, y  $b_c = -\langle\psi|\psi_c\rangle$  para garantizar la ortogonalidad entre  $\psi$  y  $\psi_c$ .

Asumiendo que  $|\psi\rangle$  y  $|\psi_c\rangle$  son soluciones de las ecuaciones de Schrödinger con autovalores  $\varepsilon$  y  $\varepsilon_c$  respectivamente, la ecuación de Schrödinger para  $|\psi\rangle$  lleva a la ecuación de autovalores.

$$\left(\hat{H} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi\rangle\langle\psi|\right) |\phi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (2.36)$$

Como  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  podemos escribir la ecuación (2.36) de la siguiente forma:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}^{PS}\right) |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (2.37)$$

Donde:

$$\hat{V}^{PS} = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.38)$$

El potencial  $\hat{V}^{PS}$  es mucho menos atractivo que el potencial  $\hat{V}$  ya que los valores propios de energía  $\varepsilon_c$  de los estados centrales son más pequeños que los valores propios de energía  $\varepsilon$  de los estados de valencia. Sin embargo, la expresión del término  $\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi\rangle\langle\psi|$  no es único (Austin, Heine, y Sham, 1962), permitiendo así una gran libertad para su elección. Aprovechando el hecho de que los electrones del núcleo tienen estados que varían bastante con la distancia radial, pero no cambian de forma como los electrones de valencia.

## 2.7. Teoría moderna de la polarización eléctrica

La polarización eléctrica, entendida como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen, es un concepto bien fundamentado en la Física Básica a nivel macroscópico. No obstante, en el ámbito de la Física del Estado Sólido, que se enfoca en la estructura cristalina y la composición atómica de los materiales, la definición del dipolo eléctrico en una celda unitaria resulta problemática. Este dipolo no es una cantidad fija y varía según la forma y el tamaño de la celda unitaria. En la práctica experimental, lo que realmente se mide son las derivadas de la polarización eléctrica respecto a una variable

específica. Por ejemplo, se mide la permisividad eléctrica en función del campo eléctrico, la piroelectricidad en función de la temperatura, la piezoelectricidad en función de la deformación y las diferencias de polarización entre dos estados en el caso de la ferroelectricidad (Resta, 1992). En esta sección establecemos la relación que existe entre la polarización eléctrica en materiales cristalinos aislantes y las fases geométricas de Berry, según la propuesta de King-Smith y Vanderbilt (King-Smith y Vanderbilt, 1993), que ha sido satisfactoriamente implementada en los diferentes códigos de cálculo de primeros principios para el estudio de la estructura electrónica.

Para un elemento finito de un material, donde consideramos la contribución de los iones y la distribución electrónica, definimos la polarización eléctrica de un elemento finito de material como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen. Siendo en los materiales ferroeléctricos la cantidad medida  $\Delta\mathbf{P}$  entre dos estados diferentes del cristal (Lines y Glass, 2001), el interés es establecer una formulación de  $\Delta\mathbf{P}$  en términos de las funciones de onda electrónicas del estado fundamental del cristal. En este camino, el primer paso fue propuesto por Resta (Resta, 1992), a partir del cual King-Smith y Vanderbilt (King-Smith y Vanderbilt, 1993) establecieron la relación de  $\Delta\mathbf{P}$  con las fases geométricas cuánticas de Berry. En este sentido, siguiendo la propuesta de Resta (Resta, 1992), supongamos que el estado del cristal está especificado por el parámetro  $\lambda$  y la polarización macroscópica se define formalmente como:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho_\lambda(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

Donde:  $V$  es el volumen de la muestra y  $\rho_\lambda$  es la densidad de carga eléctrica total debida a los electrones e iones. La ecuación (2.39) está bien definida para una muestra finita, aun cuando sea sensible al borde, no se encuentra muy bien definida en el límite termodinámico, donde  $\rho_\lambda$  es una función periódica para todo el espacio. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la diferencia  $\Delta\mathbf{P}$  entre dos estados diferentes del sólido dentro de la aproximación adiabática a una temperatura de 0 K puede separarse en la contribución iónica  $\Delta\mathbf{P}_{ion}$  y la contribución electrónica  $\Delta\mathbf{P}_{el}$ .

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{ion} + \Delta\mathbf{P}_{el}. \quad (2.40)$$

A fin de evaluar la contribución electrónica  $\Delta\mathbf{P}_{el}$ , aprovechamos el hecho de que la teoría de la funcional de densidad proporciona información sobre la densidad de carga



electrónica de los sólidos  $\rho(\mathbf{r})$  en términos de las funciones de onda de Kohn-Sham:

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.41)$$

Donde los  $\varphi_i$  son autofunciones  $\lambda$  dependientes del hamiltoniano de Kohn-Sham  $H_{KS} = T + V_{KS}$ , e  $f_i$  son los factores de ocupación. (En esto estriba el carácter cuántico de la definición de la polarización dada en la ecuación 2.39) Por tanto:

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.42)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.43)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.44)$$

La derivada de la polarización  $\mathbf{P}_{el}(\lambda)$  respecto de  $\lambda$  es:

$$\mathbf{P}'_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i (\langle \varphi'_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi'_i \rangle) \quad (2.45)$$

Donde las derivadas de los orbitales se toman en relación a  $\lambda$ . Dado que los orbitales de Kohn-Sham en un cristal periódico tienen la forma de Bloch, los elementos de matriz del operador dipolar  $\mathbf{r}$  están débilmente definidos y no parecen ser la mejor forma de evaluar la ecuación (2.45) o la ecuación (2.44). Para resolver esta dificultad (Resta, 1992) propone comenzar con un sistema finito, para el cual la ecuación (2.45) esté bien definida y hacer una transformación de gauge a una forma equivalente que no sea sensible a las fronteras; esto es posible usando la teoría de perturbaciones.

### 2.7.1. Polarización y fase de Berry

En esta parte, se exploran las ideas fundamentales propuestas por King-Smith y Vanderbilt (Vanderbilt y King-Smith, 1993), las cuales dieron forma a la teoría moderna de la polarización a través de las fases de Berry de las funciones de onda de Kohn-Sham. Se analiza un sistema donde actúa una ligera perturbación dependiente de un parámetro  $\lambda$ , de manera que el Hamiltoniano cristalino  $H_\lambda$  varía suavemente con respecto a

$\lambda$  y sus autoestados de Bloch cumplen con la ecuación  $H_\lambda|\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle = E_{\lambda,n\mathbf{k}}|\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle$  (los subíndices  $\lambda$  se omiten frecuentemente en las funciones de onda para mayor simplicidad). Suponiendo una aproximación adiabática en la cual el parámetro  $\lambda$  cambia lentamente con el tiempo, la ecuación (2.45) puede reescribirse como:

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.46)$$

Como la densidad de corriente media espacial adiabática es  $\mathbf{j} = d\mathbf{P}/dt = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$ , podemos escribir la corriente en aproximación lineal de  $\dot{\lambda}$  en la forma

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e \dot{\lambda}}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.47)$$

Se puede afirmar que la variación de la polarización a lo largo de un intervalo de tiempo es:

$$\Delta \mathbf{P} = \int \mathbf{j}(t) dt \quad (2.48)$$

Donde  $\mathbf{j}(t)$  es la corriente dada por la ecuación (2.47). Esta formulación es particularmente intuitiva, ya que se expresa  $\Delta \mathbf{P}$  en términos de la densidad de corriente que fluye a través del cristal mientras el sistema sigue un camino adiabático. Sin embargo, dado que  $\mathbf{j} = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$ , la ecuación (2.48) puede reescribirse como:

$$\Delta \mathbf{P} = \int (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda \quad (2.49)$$

Donde  $\partial_\lambda \mathbf{P}$  está dado por la ecuación (2.46).

De forma general para eliminar la energía del denominador de la ecuación (2.46), usamos la teoría de perturbaciones  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  ordinaria, introduciendo la ecuación de Schrödinger efectiva  $H_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  con  $u_{n\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es:

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.50)$$

El último término se reduce a  $V$  si el potencial conmutase con  $\mathbf{r}$ , pero este no es frecuentemente el caso cuando se trata con pseudopotenciales modernos). Según la

teoría de perturbaciones, el cambio de primer orden de  $|\nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}\rangle$  es:

$$|\nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} \quad (2.51)$$

Utilizando la definición  $\mathbf{v} = -i[\mathbf{r}, H]/\hbar$  del operador de velocidad, y la condición  $\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}} = -i[\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}]$  (que se deduce inmediatamente de  $H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ), el primer elemento de la matriz en el numerador de la ecuación (2.46) se convierte en:

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\mathbf{v}|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle = -i\hbar^{-1}\langle u_{n\mathbf{k}}|[\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}]|u_{m\mathbf{k}}\rangle = \hbar^{-1}\langle u_{n\mathbf{k}}|(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.52)$$

Entonces la ecuación (2.46) se transforma en

$$\partial_{\lambda}\mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}}|(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle \langle u_{m\mathbf{k}}|\partial_{\lambda}u_{n\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.53)$$

o usando la ecuación (2.51) en la forma más simple

$$\partial_{\lambda}\mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}|\partial_{\lambda}u_{n\mathbf{k}}\rangle + c.c., \quad (2.54)$$

Como se esperaba, la suma sobre estados no ocupados fue eliminada de la fórmula, mostrando que la tasa de variación de la polarización con  $\lambda$  es apenas una propiedad de las bandas ocupadas. Esta expresión puede ser integrada con relación a  $\lambda$  para obtener la principal contribución de King-Smith y Vanderbilt, de la forma

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{-i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{\lambda, n\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|u_{\lambda, n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.55)$$

como puede verificarse tomando la derivada con respecto a  $\lambda$  en ambos lados de la ecuación (2.55) y comparándola con la ecuación (2.54). El resultado es independiente del camino particular de  $\lambda(t)$  en el tiempo, y depende solo del valor final de  $\lambda$ , siempre y cuando el cambio sea lento en el sentido adiabático. Siendo  $\mathbf{P}(\lambda)$  la polarización en función del estado  $\lambda$ , y dado que  $\nabla_{\mathbf{k}}(\langle u_{\lambda, n\mathbf{k}}|u_{\lambda, n\mathbf{k}}\rangle) = 0$ , el integrando de la ecuación (2.55) es puramente imaginario, por lo que, omitiendo  $\lambda$ , la polarización puede escribirse alternativamente como:

$$\mathbf{P} = -\frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.56)$$

La ecuación (2.56) es el resultado central de la teoría moderna de la polarización. Esta establece que la contribución electrónica a la polarización de un material cristalino aislante puede expresarse como una integral en la primera zona de Brillouin de un “operador”  $i\nabla_{\mathbf{k}}$ , que desempeña un papel similar al del operador  $\mathbf{r}$  en un sentido heurístico. Sin embargo,  $i\nabla_{\mathbf{k}}$  no es un operador convencional, ya que implica tomar la derivada del vector de estado  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  con respecto al vector de onda. En particular, la cantidad  $i\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  depende de la elección de las fases relativas de las funciones de Bloch en diferentes  $\mathbf{k}$ ; esta sensibilidad no es típica de ningún operador en la mecánica cuántica.

Para ser más precisos, ésta representa solo la parte electrónica de la polarización; a ella se le debe sumar la contribución nuclear o “iónica”.

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{1}{\Omega} \sum_s Z_s \mathbf{r}_s \quad (2.57)$$

Donde la suma es sobre los átomos  $s$  con carga nuclear  $Z_s$  y localizados en la posición  $\mathbf{r}_s$  en la celda unitaria de volumen  $\Omega$ .

## 2.8. Materiales multiferróicos

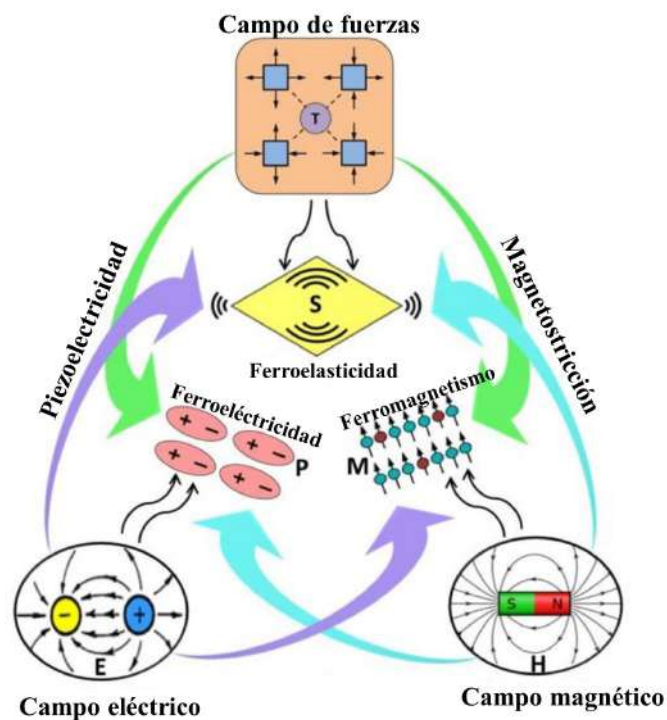
Los materiales multiferroicos son aquellos que exhiben más de un tipo de orden ferroico en una misma fase, siendo el orden ferróico relacionado a las propiedades de ferromagnetismo, ferroelectricidad y/o ferroelasticidad, conocidas también como propiedades ferróicas primarias y/o combinaciones de estas propiedades conocidas como propiedades ferróicas secundarias descritos en la figura 2.1. En los últimos años ha surgido un creciente interés en materiales que exhiben simultáneamente propiedades magnéticas y ferroeléctricas. Esta convergencia de fenómenos físicos ha captado la atención tanto de la comunidad científica fundamental como de la aplicada, debido a las prometedoras perspectivas que ofrece para el desarrollo de nuevas tecnologías. Los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos han demostrado ser pilares en diversas aplicaciones, por lo que la combinación de estas características en un único material abre un vasto campo de investigación con un potencial transformador.

El atractivo de los materiales multiferroicos no reside únicamente en la coexistencia de propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, sino en la oportunidad de aprovechar

el efecto magnetoeléctrico, que permite manipular la polarización eléctrica mediante un campo magnético y, a su vez, alterar la magnetización aplicando un campo eléctrico. Sin embargo, los multiferroicos naturales son raros, y muchos de los compuestos estudiados hasta ahora muestran una respuesta magnetoeléctrica débil o solo a muy bajas temperaturas, lo cual limita su uso en aplicaciones prácticas.

**Figura 2.1**

*Representación esquemática de las interacciones en los materiales multiferróicos.*



*Nota.* Figura obtenida de (Palneedi y cols., 2016).

Estos desafíos se deben en gran parte a la aparente incompatibilidad entre los fenómenos magnéticos y ferroeléctricos. Mientras que los electrones  $d$  en los metales de transición son cruciales para el magnetismo, la ferroelectricidad requiere que estos átomos tengan orbitales  $d$  vacíos. Además, para que un material sea ferroeléctrico, debe ser dieléctrico, pero muchos ferromagnetos tienden a ser metálicos, lo que complica aún más la combinación de ambas propiedades en un solo material.

### 2.8.1. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos se destacan por su capacidad de presentar una polarización espontánea, es decir, poseen un momento dipolar incluso sin la presencia de un campo eléctrico externo. Para que esto ocurra, es crucial que los iones y electrones en el material no estén organizados de manera simétrica en la estructura cristalina, aunque esta condición por sí sola no garantiza la ferroelectricidad. Un ejemplo de ello es la wurtzita, que tiene una disposición no centrosimétrica de sus iones, pero no ha demostrado la capacidad de cambiar su polarización, lo cual es un requisito indispensable para ser considerado un material ferroeléctrico. Este cambio entre al menos dos estados estables de polarización ( $P_s$ ) bajo la acción de un campo eléctrico es lo que define a un material como ferroeléctrico.

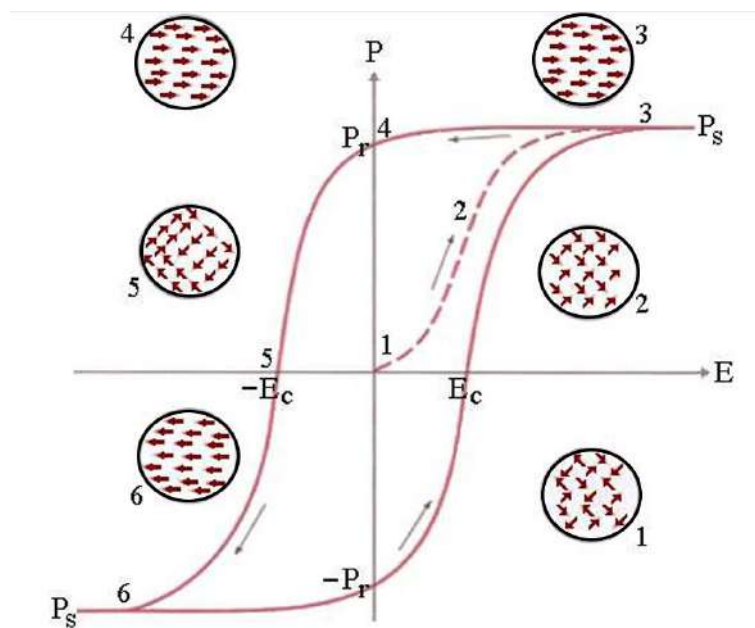
En un material ferroeléctrico, la polarización espontánea no siempre está distribuida de manera uniforme. Dentro de la estructura cristalina, las regiones con la misma orientación de polarización se llaman dominios ferroeléctricos, y las zonas de transición entre estos dominios se conocen como paredes de dominio. La formación de estos dominios es una estrategia del material para reducir la energía electrostática causada por el campo despolarizante y la energía elástica derivada de las deformaciones que ocurren al pasar de la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica. Este campo despolarizante puede ser tan intenso que hace que la existencia de un monodominio, una única región polarizada, sea energéticamente desfavorable. La energía asociada al campo despolarizante se puede reducir si el material se divide en dominios con polarizaciones opuestas o si las cargas despolarizantes son compensadas por la conducción eléctrica a través del cristal. La característica que define la ferroelectricidad es la posibilidad de cambiar entre diferentes estados de polarización a través de la aplicación de un campo eléctrico. El mecanismo de cambio tiene lugar en escalas mayores a la celda unidad y generalmente requiere la dilatación y contracción de dominios a partir del movimiento de sus paredes. Es decir, poder observar un ciclo de histéresis es una característica necesaria para establecer la existencia de ferroelectricidad.

En la figura 2.2 se muestra un ciclo de histéresis ferroeléctrico característico. Si partimos de un material con polarización neta nula, es decir, donde los momentos dipolares no presentan una dirección preferencial. Al aplicar un campo eléctrico en una dirección, el material comienza a polarizarse debido a su condición de dieléctrico, con una respuesta lineal, es decir, proporcional al campo aplicado (punto 1). Al aumentar la intensidad del campo y haber energía suficiente para redireccionar los momentos

dipolares, estos comienzan a orientarse en dirección al campo aplicado y la suma de ambos efectos provoca el rápido aumento de la polarización (punto 2). Una vez orientados todos los momentos dipolares, se considera que se ha alcanzado la saturación  $P_s$ , por lo que al seguir aumentando el campo eléctrico vuelve a aparecer una respuesta lineal correspondiente a la polarización dieléctrica (punto 3), siempre y cuando no se produzca una ruptura dieléctrica. Ahora bien, si comenzamos a reducir la intensidad de campo eléctrico hasta hacerlo nulo, vemos que la polarización se reduce, pero no se anula y el material queda con una polarización remanente  $P_r$  (punto 4), correspondiente a la polarización en ausencia de campo eléctrico. Este es un punto característico del ciclo y un valor de gran importancia, ya que permite caracterizar que tan “buen ferroléctrico” es y, por lo general, cuanto mayor sea, mejor.

**Figura 2.2**

*Representación del ciclo de histéresis ferroeléctrica para un cristal.*



*Nota.* Figura obtenida de (Lavado, 2022).

Continuando con el estudio de la polarización del material en función del campo aplicado, se comienza a aplicar el campo en el sentido contrario. La primera respuesta es la lineal (dieléctrica) generando una pequeña reducción en la polarización neta. A medida que la intensidad del campo aumenta, como en el punto 2, se reorientan

paralelamente al campo aplicado (en el sentido contrario en el que se encontraban en el estado anterior), reduciendo rápidamente la polarización del material. En este proceso el ciclo pasa por su segundo punto característico: el campo coercitivo  $E_c$  (punto 5), es decir, el punto en el cual se hace nula la polarización neta o, dicho de otro modo, el campo necesario para invertirla. Esto es un indicador de que tan “fácil” es polarizar el material y, junto a la polarización remanente, caracteriza la propiedad ferroeléctrica del material. Una vez superado este punto, los dipolos siguen reorientándose en el sentido del campo hasta alcanzar nuevamente la saturación, aunque en sentido contrario (punto 6). A partir de aquí, el ciclo se completa de manera análoga a lo explicado desde el punto 3 al 6, pero en el sentido contrario como se ve en la figura 2.2. En su forma canónica, el ciclo es simétrico y tanto la polarización remanente como el campo coercitivo son fácilmente definidos y obtenidos. Una condición que asegura la presencia de estados discretos de diferente polarización y que aumenta la posibilidad de cambiar entre ellos, a través de un campo eléctrico accesible, es que la estructura cristalina pueda ser obtenida a través de una “pequeña” distorsión de un estado de referencia de mayor simetría.

## 2.8.2. Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por poseer magnetización espontánea sin la necesidad de la presencia de un campo magnético externo, igual que los paramagnéticos, estos presentan una susceptibilidad positiva. Lo que diferencia a los materiales ferromagnéticos de los paramagnéticos es la intensidad de la magnetización (Jordan, 2017). Para evaluar la aplicación de los materiales ferromagnéticos, es frecuente analizar las características presentadas por la curva de histéresis.

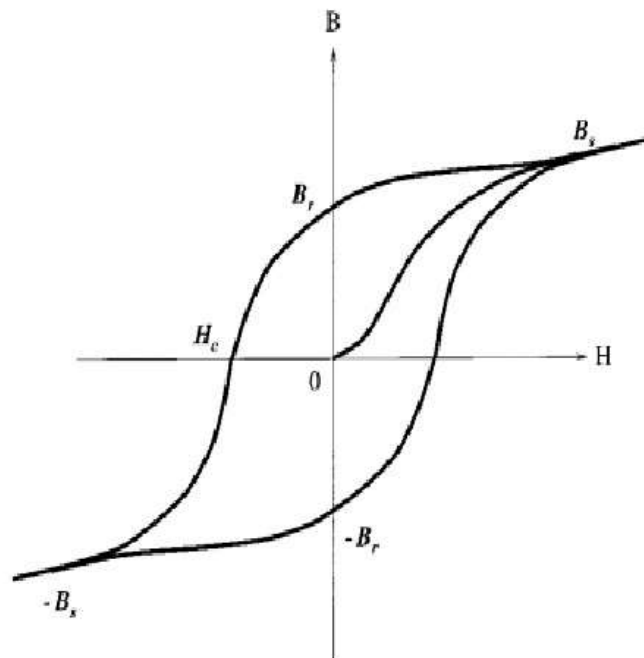
En la figura 2.3, el punto O representa el estado sin magnetización, en  $B_s$  el material ha llegado a su nivel de saturación magnética, mostrando la máxima magnetización que se le puede impartir a la muestra, el punto  $B_r$  representa el campo remanente, la magnetización que adquiere el material al retirar el campo después de haberlo saturado, el punto  $H_c$  es el campo coercitivo, el campo necesario para anular la magnetización del punto  $B_r$  y el punto  $-B_s$  es también la saturación magnética pero en dirección opuesta a la de  $B_s$ . Las muestras de ferroimanes preparadas a menudo carecen de magnetización macroscópica debido a la presencia de dominios de magnetización orientados en diferentes direcciones. La posterior alineación y reorientación de los dominios tras la aplicación de un campo magnético  $H$ , da como resultado una histéresis



en la magnetización y la densidad de flujo  $B$ , como se muestra en la Figura 2.3. El material ferromagnético comienza en un estado no magnetizado, y como el campo aumenta en la dirección positiva, la inducción magnética aumenta desde cero hasta la inducción de saturación ( $B_s$ ). Cuando el campo se reduce a cero después de la saturación, la inducción disminuye de  $B_s$  a  $B_r$ , la inducción residual o retentividad. El campo invertido necesario para reducir la inducción a cero se llama coercitividad ( $H_c$ ).

**Figura 2.3**

*Curva de histéresis de un material ferromagnético.*



*Nota.* Figura obtenida de (Hill, 2000).

Los materiales ferromagnéticos son adecuados para aplicaciones particulares, se determina en gran medida a partir de las características mostradas por sus bucles de histéresis. Por ejemplo, un bucle de histéresis de forma cuadrada, con dos estados de magnetización estables, es adecuado para el almacenamiento de datos magnéticos, mientras que un bucle de histéresis pequeño que cambia fácilmente entre estados es adecuado para el núcleo de un transformador con una dirección de campo que cambia rápidamente.

## 2.9. Estructura Perovskita

La estructura perovskita tiene la fórmula química ( $ABO_3$ ) y generalmente combina en su celda unitaria elementos metálicos con elementos no metálicos dispuesto en un arreglo atómico particular. El nombre perovskita se debe al mineral  $CaTiO_3$  (perovskita) descubierto en 1839 por Gustav Rose y nombrado así en honor a Lev Alexevich von Perovski (Ramírez-Martín, Figueredo-Amaya, Mesa-Chaparro, y Rios-Rojas, 2020). Las estructuras de este tipo pueden incluir diversas simetrías, entre las celdas cúbicas que son consideradas ideales estructuralmente, ortorrómbicas, tetragonal y diversas otras que se presentan distorsionadas debido a la tensión causada por modificadores de red. Las perovskitas forman una clase de material con propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas interesantes, pueden ser utilizadas para aplicaciones tecnológicas (Andrés, Longo, Varela, y Zanetti, 2014).

Los materiales sólidos relacionados a este tipo de estructura presentan la fórmula genérica ( $ABX_3$ ), pero se presentan principalmente en forma de óxidos ( $ABO_3$ ). El átomo A de las perovskitas es un catión como  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^{1+}$  etc. que se encuentran en los vértices del cubo y están rodeados por aniones X ( $O^{2-}$ ), y en general pueden ser monovalentes, bivalentes o trivalentes denominados "modificadores de red", y el átomo B es un catión como  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , etc. que ocupan el centro del cubo, puede ser trivalente, tetravalente o pentavalente, denominado "formador de red", estando hexacoordenado por aniones de X ( $O^{2-}$ ) que se encuentran en el centro de las caras del cubo (Lee, 1971).

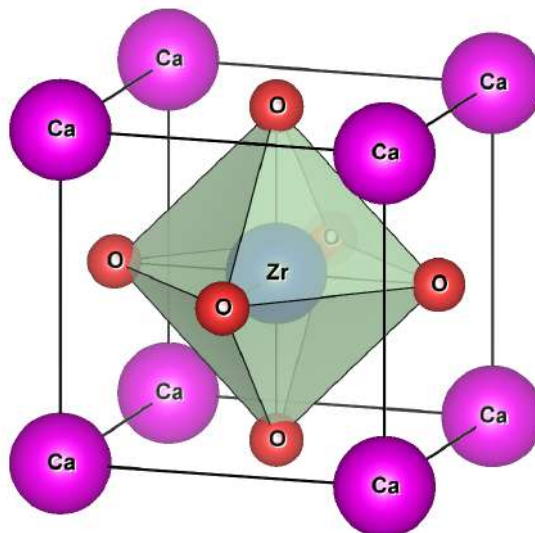
En esta clase de perovskitas se incluyen varios compuestos  $CaZrO_3$  – (CZO) –  $BaZrO_3$  – (BZO) –  $PbZrO_3$  – (PZO) y  $SrZrO_3$  – (SZO), entre otros (Mazzo y cols., 2014). Las perovskitas han atraído la atención de muchos investigadores, ya que incluyen materiales que pueden ser aislantes, semiconductores y superconductores debido a su flexibilidad para acomodar cationes metálicos. En general del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos y los metales de transición tanto en los sitios A como en B (Mendez-González y cols., 2014)

## 2.10. El Sistema Zirconato de Calcio

El Zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ), llamada lakargiita, fue descubierto recientemente en Rusia (Galuskin y cols., 2008). Es un óxido cerámico de la familia de las perovskitas con un alto punto de fusión ( $2345\text{ }^\circ\text{C}$ ), con un pequeño coeficiente de expansión térmica ( $6,5 - 8,5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), una alta resistencia mecánica ( $300\text{ MPa}$ ), alta estabilidad química y excelente resistencia a la corrosión frente a álcalis, óxidos de metales alcalinotérreos y escorias básicas. Por lo tanto, el  $\text{CaZrO}_3$  es una cerámica refractaria adecuada para diversas aplicaciones, como sensores y dispositivos que operan a altas temperaturas para monitorear oxígeno, hidrógeno y agua debido a su alta estabilidad química y buena conductividad iónica a temperaturas elevadas. Debido a que el  $\text{CaZrO}_3$  tiene una constante dieléctrica de alrededor de 30 y un coeficiente de temperatura de la constante dieléctrica de aproximadamente  $-30\text{ ppm }^\circ\text{C}^{-1}$ , el  $\text{CaZrO}_3$  también ha atraído un considerable interés para aplicaciones en capacitores o resonadores dieléctricos de microondas y se ha considerado un candidato prometedor para aplicaciones en compuertas lógicas.

**Figura 2.4**

*Celda unitaria de  $\text{CaZrO}_3$  puro con simetría cúbica.*



*Nota.* Figura generado en VESTA.

El  $\text{CaZrO}_3$  presenta dos formas polimórficas, pasando de una estructura ortorrómbica a una cúbica al alcanzar los  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ . Se estima que la temperatura de transición es de aproximadamente  $2173 \pm 100\text{ K}$ . A baja temperatura y bajo condiciones ambientales, el  $\text{CaZrO}_3$  es una perovskita ortorrómbica  $Pbnm$  que consiste en octaedros  $\text{ZrO}_6$  ligeramente deformados, con longitudes de enlace Zr–O que varían de  $2,091(1)$  a  $2,101(1)\text{ \AA}$  y ángulos O–Zr–O que varían de  $88.0(1)^\circ$  a  $99.0(1)^\circ$  (Koopmans, Velde, y Gellings, 1983). A alta temperatura, el  $\text{CaZrO}_3$  tiene la estructura cúbica con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , donde el Calcio ocupa los sitios A en  $(0, 0, 0)$ , el Zirconio los sitios B en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , y el Oxígeno se encuentra centrada en las caras en las posiciones  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  y  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ , en esta estructura, cada átomo de Zirconio está centrada en el cubo, rodeado de 6 átomos de Oxígeno, formando un octaedro  $\text{ZrO}_6$  como muestra la figura 2.4.

Curiosamente, las propiedades del  $\text{CaZrO}_3$  con simetría ortorrómbica han sido extensamente exploradas, pero las propiedades estructurales, elásticas y electrónicas del  $\text{CaZrO}_3$  con simetría cúbica (es decir, la fase paraeléctrica que ocurre a altas temperaturas) son raramente investigadas, a pesar de que compuestos del mismo grupo como  $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$  con simetría cúbica han sido bien estudiadas (Hou, 2008).

# Capítulo 3

## METODOLOGÍA

### 3.1. Tipo y Nivel de Investigación

De acuerdo a Bunge (Bunge, 2000) el tipo de la presente investigación es básica, ya que su principal objetivo es ampliar el conocimiento teórico sobre las variaciones de las propiedades estructurales, electrónicas, dieléctricas y magnéticas del  $\text{CaZrO}_3$  dopado con tierras raras, buscando ampliar el espectro de posibles aplicaciones.

De acuerdo a Sampieri (Sampieri, 2018) el nivel de investigación utilizado es explicativa, dado que utilizo las teorías de la física cuántica y la física del estado sólido, para explicar las propiedades de los materiales, tomando como punto de partida los datos cuantitativos obtenidos a partir de simulaciones computacionales realizadas dentro de la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT). Además, se considera un estudio pre-experimental, dado que los resultados obtenidos pueden servir como base para futuras investigaciones teóricas y experimentales de los materiales ferroeléctricos y multiferroicos para aplicaciones específicas.

## 3.2. Unidad de Análisis

La presente investigación se centra en analizar el impacto del dopaje con europio (Eu) y samario (Sm) en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) con simetría ortorrómbica, para el cual se ha construido una supercelda constituida por 20 átomos, de los cuales 4 son átomos de zirconio, 4 átomos de calcio y 12 átomos de oxígeno. En dicha supercelda se ha sustituido un átomo de calcio por un elemento de tierra rara para examinar cómo la incorporación de estos elementos modifica la estructura de bandas, la densidad de estados y la polarización eléctrica del material.

El sistema físico considerado es el  $\text{CaZrO}_3$  dopado, modelado mediante la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) en un entorno de condiciones periódicas. Se realiza un análisis cuantitativo de la densidad de estados proyectada y de la estructura electrónica, determinando la transición de aislante a semiconductor inducida por el dopaje y su influencia en la respuesta ferroeléctrica y magnética del material.

## 3.3. Técnicas de recolección de información

Debido a la naturaleza del presente trabajo, la técnica de recolección de datos usada proviene de los resultados de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para el sistema en estudio, que proporcionan valores de funciones de onda y niveles de energía de Kohn-Sham para el sistema puro y el sistema dopado. El tiempo de simulación y la cantidad de información obtenida depende de la cantidad de átomos que constituyen la celda unitaria, ocupando la información obtenida para cada sistema dopado estudiado al rededor de 5,0GB de espacio de almacenamiento, capacidad que incrementa rápidamente cuando se disminuye la concentración de los dopantes.

### **3.4. Técnicas de análisis e interpretación de la información**

Para el análisis de los datos obtenidos se utilizan librerías y funciones incluidas en el Software Quantum Espresso, que permiten construir las estructuras de bandas, las densidades de estados, evaluar la magnetización, la polarización entre otros parámetros físicos, siendo los principales comandos descritos en la sección 3.7.1. Para las representaciones gráficas presentadas en el trabajo se han construido programas en el lenguaje Python.

La interpretación de la información se realiza teniendo como base los resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura científica, así como las diferencias encontradas en los resultados de las propiedades físicas calculadas para el zirconato de calcio puro y dopado.

### **3.5. Método de Validación de la Hipótesis**

La validación de la hipótesis se realiza mediante un enfoque computacional basado en la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT), utilizando cálculos de primeros principios para analizar las propiedades electrónicas y estructurales del  $\text{CaZrO}_3$  dopado con europio (Eu) y samario (Sm). Se parte de la optimización estructural del sistema para obtener parámetros de red y configuraciones energéticamente estables. Posteriormente, se analizan la estructura de bandas, la densidad de estados y la polarización eléctrica para evaluar el impacto del dopaje en la transición de aislante a semiconductor y su influencia en las propiedades ferroeléctricas y magnéticas del material.

Este enfoque garantiza una evaluación rigurosa de la validez de la hipótesis mediante cálculos teóricos y técnicas de simulación computacional basadas en principios fundamentales de la mecánica cuántica.

### 3.6. Técnicas de Validación de la Hipótesis

En esta sección se detallan las técnicas empleadas para la validación de la hipótesis, siguiendo la metodología previamente presentada. Se utilizan cálculos de primeros principios dentro del marco de la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT), implementados a través del software computacional Quantum ESPRESSO.

Para la validación, se realiza un análisis de la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) proyectada en los distintos orbitales de los átomos constituyentes. Además, se estudian las propiedades ferroeléctricas mediante el cálculo de la polarización espontánea y se examinan posibles efectos de magnetización inducidos por los estados  $4f$  del europio y del samario.

Este enfoque computacional permite evaluar con precisión el impacto del dopaje sobre las propiedades electrónicas y estructurales del  $\text{CaZrO}_3$ , proporcionando una validación teórica rigurosa de los efectos observados.

### 3.7. Método Computacional

Con la finalidad de evaluar las propiedades electrónicas del  $\text{CaZrO}_3$ , así como los efectos que producen la presencia de los dopantes, se usó métodos de primeros principios que considera el comportamiento del material desde el punto de vista de su composición atómica. En este sentido, la idea inicial es considerar las leyes de la Mecánica Cuántica, donde el problema principal es determinar las funciones de onda y los niveles de energía como soluciones de la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos interactuantes. Este problema es, sin embargo, muy complejo y no tiene una solución general, por lo que mi alternativa es utilizar algunas aproximaciones. La primera y más importante es la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite estudiar el problema electrónico y nuclear de forma separada.

En este trabajo, para evaluar el problema electrónico se usó la teoría de la funcional de densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), implementada en el software Quantum Espresso (Giannozzi y cols., 2009, 2017), un software computacional de código abierto que utiliza de forma eficiente pseudopotenciales ultrasuaves (Vanderbilt, 1990) y las ondas aumentadas proyectadas (PAW) (Blöchl,



1994), siendo esta última utilizada en los cálculos. Sin embargo, siendo el objetivo estudiar los comportamientos multiferroicos de los materiales estudiados, que incluye dos propiedades ferroicas primarias (ferroelectricidad y ferromagnetismo en la misma fase) inducidas por la inclusión de iones de tierras raras como dopantes por sustitución del calcio, que producen un cambio local de la distribución de la densidad de carga electrónica, usaremos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) según la propuesta de (PBE) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996; Perdew, Burke, y Wang, 1996), incluyendo la polarización del spin electrónico (Barth, 2004).

Como los estudios de materiales que contienen en su composición átomos de metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente llenos y/o átomos de tierras raras con electrones  $f$  parcialmente llenos no son descritos correctamente por la teoría del DFT, generando el problema de electrones fuertemente correlacionados, en este estudio se incluye el potencial de Hubbard dentro de la funcional de energía total conforme a la teoría del DFT+U (Anisimov y cols., 1991; Liechtenstein y cols., 1995; Cococcioni y de Gironcoli, 2005); el potencial de Hubbard es usado solamente para los iones de tierras raras que contienen electrones en los orbitales  $f$ , en el caso para el europio y samario como elementos dopantes.

Para garantizar que los cálculos desarrollados estén en el estado fundamental, en todos los casos primero optimizamos la estructura cristalina relajando el sistema hasta alcanzar la mínima energía, utilizando el método de aproximación de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS) (Fletcher, 2000). Luego realizamos el cálculo autoconsistente para determinar las funciones de onda y los niveles de energía de Kohn-Sham. Finalmente, determinamos las propiedades requeridas, como la densidad de estados, la estructura de bandas, la polarización eléctrica espontánea y otros parámetros.

Los parámetros utilizados en los cálculos autoconsistentes son: un cutoff de 41 Ry para las funciones de onda, 326 Ry para la energía cinética y una malla de  $6 \times 6 \times 6$  puntos Monkhorst-Pack (Monkhorst y Pack, 1976) en la primera zona de Brillouin. La polarización eléctrica se calcula según la teoría moderna de la polarización eléctrica (King-Smith y Vanderbilt, 1993), implementada en el software. La cantidad de electrones por ion en la celda unitaria considerada en la banda de valencia está formada por 10 electrones de calcio ( $3s^2 3p^6 4s^2$ ), 12 electrones de zirconio ( $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ ), 6 electrones de oxígeno ( $2s^2 2p^4$ ), 11 electrones de europio ( $4f^7 6s^2$  y dos electrones del orbital  $5p^6$ ), y 10 electrones de samario ( $6s^2 4f^6$  y dos electrones del orbital  $5p^6$ ) por cada ion modificador de tierras raras. En este sentido, la banda de valencia del

$CaZrO_3$  puro está formada por 160 electrones en el caso modificado  $Ca_{0,75}Eu_{0,25}ZrO_3$ , con una concentración de europio  $x = 0,25$ , la banda de valencia está formada por 161 electrones y en el caso modificado  $Ca_{0,75}Sm_{0,25}ZrO_3$  con una concentración de samario  $x = 0,25$ , la banda de valencia está formada por 160 electrones. Con el fin de determinar las estructuras de bandas, la cantidad de estados considerados fue de 1,4 veces el número total de electrones que forman la banda de valencia, siendo usados 224 estados para el  $CaZrO_3$  puro, 226 estados para el  $Ca_{0,75}Eu_{0,25}ZrO_3$  y 224 estados para  $Ca_{0,75}Sm_{0,25}ZrO_3$ .

### 3.7.1. Principales comandos del software Quantum ESPRESSO

Quantum Espresso es un software de código abierto para los cálculos de estructura electrónica y modelamiento de materiales basado en la teoría de la funcional densidad, utiliza pseudo-potenciales para representar las interacciones entre electrones e iones. Quantum Espresso integra un conjunto de programas interrelacionados, construidos alrededor de un programa principal que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham, es desarrollado y mantenido por un grupo de expertos, además contiene un conjunto de programas complementarios de post-procesamiento para evaluar diferentes propiedades (Giannozzi y cols., 2009). El software es implementado en el sistema operativo LINUX, está organizado en un conjunto básico de módulos, librerías, utilidades de instalación junto con diversos directorios, que contienen archivos ejecutables que realizan una única función. La comunicación entre estos ejecutables se realiza a través de archivos de datos, con el propósito de disminuir la barrera de aprendizaje para aquellos que deseen contribuir con este proyecto. La puesta en marcha de estos archivos ejecutables se realiza empleando archivos de texto donde se especifican las variables de control a emplear, y una interfaz gráfica, disponible junto con la distribución (Giannozzi y cols., 2009).

En el presente estudio los principales programas de Quantum ESPRESSO que utilice son las siguientes:

- **pw.x:** Resuelve de forma autoconsistente las ecuaciones de Kohn-Sham con el fin de determinar los niveles de energía y funciones de onda en el estado fundamental.
- **bands.x:** Extrae la información de los niveles de energía producidos por *pw.x* para construir las bandas de energía, usando un conjunto de puntos en la primera

zona de Brillouin.

- **projwfc.x:** Calcula la densidad de estados proyectados, la densidad local de estados y la densidad de estados.
- **plotband.x:** Representa gráficamente las bandas de energía usando los datos obtenidos con *bands.x*
- **pp.x:** Extrae los datos de la densidad de carga electrónica sobre determinados planos cristalinos, a partir de los datos obtenidos con *pw.x*
- **plotrho.x:** Realiza la representación gráfica de la densidad de carga electrónica extraída utilizando *pp.x*

Entre los parámetros más importantes considerados en los archivos de entrada para Quantum ESPRESSO, tenemos:

- **ibrav** indica el tipo de red de Bravais que presenta el material cristalino que estamos simulando, por ejemplo *ibrav* = 1 para cristales *sc*, *ibrav* = 2 para cristales *fcc* y así sucesivamente.
- **celldm(i)**  $i = 1, 2, 3$ , describen los parámetros de red de cristal y expresado usualmente en unidades de Bohr, mientras que  $i = 4, 5, 6$ , son los cosenos de los ángulos entre cada par de vectores de red.
- **ecutwfc** es la energía de corte que limita la cantidad de ondas planas que el programa usara durante el proceso de minimización de energía.
- **nat** representa el número de átomos por celda unitaria, es decir, cuántos átomos tenemos por celda unitaria del cristal.
- **ntyp** representa el número de especies atómicas, es decir, cuántos tipos diferentes de átomos están involucrados.
- **starting\_magnetization(i)** especifica cuál será la polarización inicial del espín del átomo en el sitio  $i$ . Puede tomar valores entre  $-1/2$  para espines *down* y  $+1/2$  para espines *up*.
- **HUBBARD (ortho-atomic)** para el cálculo DFT+U ó LDA+U. Se debe especificar el término U para cada átomo que tenga orbitales *d* o *f* parcialmente llenos.

- **ATOMIC\_SPECIES** es la sección donde debemos de colocar el símbolo de átomos, la masa atómica correspondiente y el nombre del archivo que contiene el pseudopotencial asociado a cada átomo, dependiendo de la aproximación utilizada para la energía de intercambio y correlación.
- **ATOMIC\_POSITIONS** es la sección donde introducimos la distribución espacial de los átomos en la celda unitaria. En este campo, durante un proceso de relajación, también podemos especificar qué átomos queremos dejar fijos y cuales queremos que se muevan libremente.
- **K\_POINTS** es el número de puntos en la primera zona de Brillouin que utiliza el software para desarrollar las simulaciones, es decir, los puntos serán utilizados para la solución autoconsciente y la evaluación de las propiedades del material.

Además del software Quantum ESPRESSO se utilizaron otros programas complementarios para analizar resultados, los mismos que se especifican a continuación:

- **XCrySDen:** Es un software libre que permite visualizar la estructura cristalina, generar el conjunto de puntos  $K\_POINTS$  sobre la que se construye la estructura de bandas de energía. Permite además verificar la estructura del archivo de entrada de Quantum ESPRESSO.
- **VESTA:** Software que permite generar y visualizar la estructura cristalina del material simulado, representar a partir de los resultados encontrados en Quantum ESPRESSO la densidad de carga, densidad de estados, entre otras.
- **Python:** Lenguaje de programación en el cual construimos códigos para representar gráficamente la densidad de carga, la densidad de estados, la estructura de bandas conforme a nuestras necesidades.

El proceso de simulación con el software Quantum ESPRESSO seguido en el presente trabajo puede ser separado en tres secciones.

- **Preprocesamiento.**
- **Simulación.**
- **Postprocesamiento.**

Cada una de estas secciones se conforma de una serie de pasos que se listan a continuación:

### 1. Preprocesamiento:

- Determinar la energía de corte adecuada.
- Determinar el número de puntos  $K$  que producen mínima energía.
- Construir la estructura cristalina de acuerdo a la simetría del cristal.
- Determinar el parámetro de Hubbard usando *ph.x*.
- Relajar la estructura cristalina, permitiendo determinar la configuración del estado fundamental.

### 2. Simulación:

- Utilizar *pw.x* para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.
- Utilizar *pp.x* para extraer los datos de la densidad de carga electrónica.
- Utilizar *pw.x* para realizar el cálculo no autoconsistente en la primera zona de Brillouin.
- Utilizar *projwfc.x* para calcular la DOS, LDOS y PDOS.
- Usar *bands.x* para extraer los datos de las bandas de energía.

### 3. Postprocesamiento:

- Procesamiento de resultados obtenidos con *projwfc.x* utilizando el script de Python para graficar las densidades de estado.
- Procesamiento de resultados obtenidos con *bands.x* utilizando el script de Python para graficar las bandas.
- Procesamiento de resultados obtenidos con *pp.x* utilizando el script de Python para graficar las densidades de carga.

# Capítulo 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo discutimos los resultados más relevantes del estudio sobre el  $\text{CaZrO}_3$  puro y dopado mediante la sustitución del calcio con iones divalentes de tierras raras, específicamente con europio y samario, en una concentración de  $x = 0,25$ . Todos los datos y resultados presentados en la presente discusión, resultan de las simulaciones realizadas en el Software QUANTUM ESPRESSO, que es un software libre muy utilizado por la comunidad científica para realizar cálculos dentro de la teoría de la funcional de densidad, donde consideramos la polarización del spin electrónico para incluir los efectos magnéticos generados por los spins electrónicos de los iones de tierras raras. Así mismo, incorporamos el potencial de Hubbard para describir con precisión la interacción coulombiana entre los electrones  $4f$  fuertemente correlacionados de los iones modificadores. Este enfoque nos permitió explorar de manera integral y profunda las propiedades electrónicas y magnéticas del material dopado.

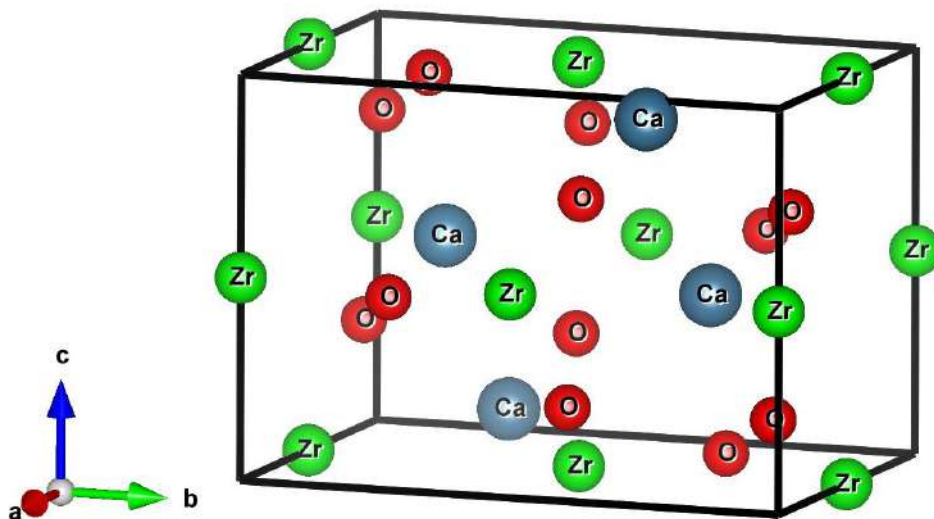
### 4.1. Zirconato de Calcio Puro

En condiciones ambientales,  $\text{CaZrO}_3$  cristaliza en la estructura ortorrómbica con grupo espacial Pbnm representado en la figura 4.1. Para calcular teóricamente los parámetros estructurales, primero optimizamos tanto la geometría de la red, como las posiciones atómicas usando como referencia los datos encontrados en la literatura científica, empleando el software Quantum Espresso, con el funcional PBE para

la energía de intercambio y la correlación, y el método BFGS (Fletcher, 2000), una aproximación numérica de tipo cuasi-Newton para determinar la geometría y las posiciones atómicas que minimizan la energía, el resultado de este proceso de optimización se muestra en la figura 4.2, donde los datos de energía total se obtienen de los cálculos de relajamiento del sistema usando la opción *calculation='vc-relax'* y la opción *calculation='relax'*, que muestran que la energía total mínima disminuye a medida que la posición de los átomos va variando dentro de la celda unitaria, cada punto en negro representa la energía mínima para una determinada configuración de la estructura cristalina.

**Figura 4.1**

*Celda unitaria del compuesto  $\text{CaZrO}_3$  ortorrómbica, donde cada esfera representa un átomo de calcio (Ca), Zirconio (Zr) y oxígeno (O), según su posición en la red cristalina.*

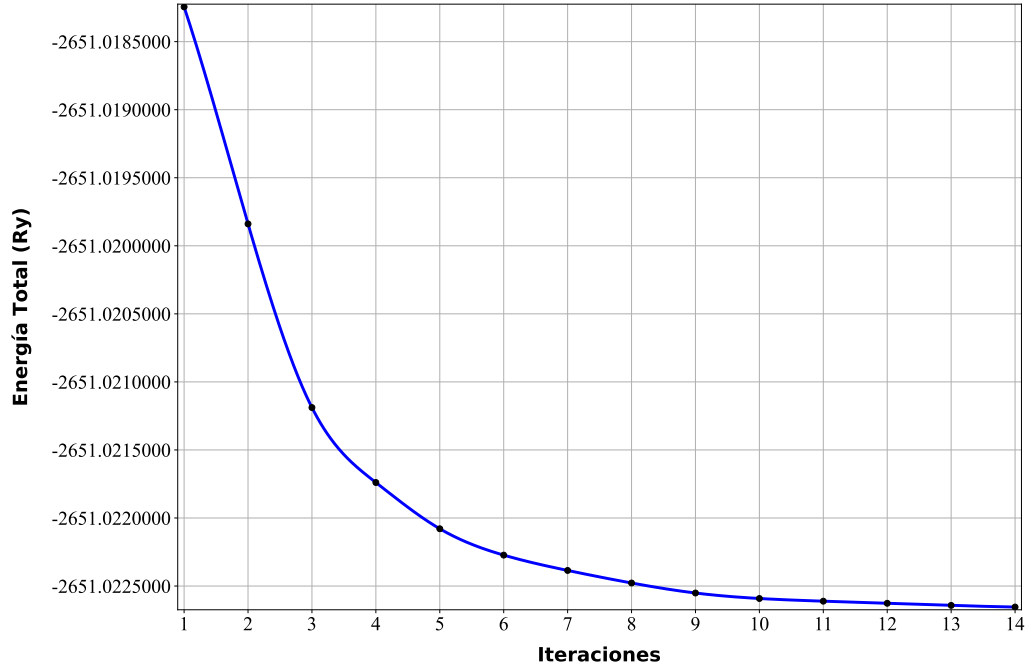


*Nota.* Las posiciones atómicas se obtuvieron a través de un proceso de relajamiento que minimiza la energía total del sistema cristalino, usando Quantum Espresso y fueron graficados usando el software VESTA.

Una vez relajado la estructura cristalina, utilizando una energía de corte de 326 Ry para las ondas planas, realizamos el ajuste de curvas de los datos de energía total en términos del volumen usando la ecuación de estado de Murnaghan para determinar parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  que minimizan la energía total, como muestra la figura 4.3, encontrándose que los valores calculados de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  difieren de los valores experimentales (Abraham y cols., 2017) en 0,85 %, 0,76 % y 0,79 % respectivamente, como se muestra en la tabla 4.1.

**Figura 4.2**

*Energía total (Ry) en función del número de cambio de posiciones obtenidos durante un proceso de relajamiento del sistema cristalino.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos, haciendo cálculos 'scf', desde una condición inicial, modificando cada vez los parámetros de red y las posiciones atómicas.

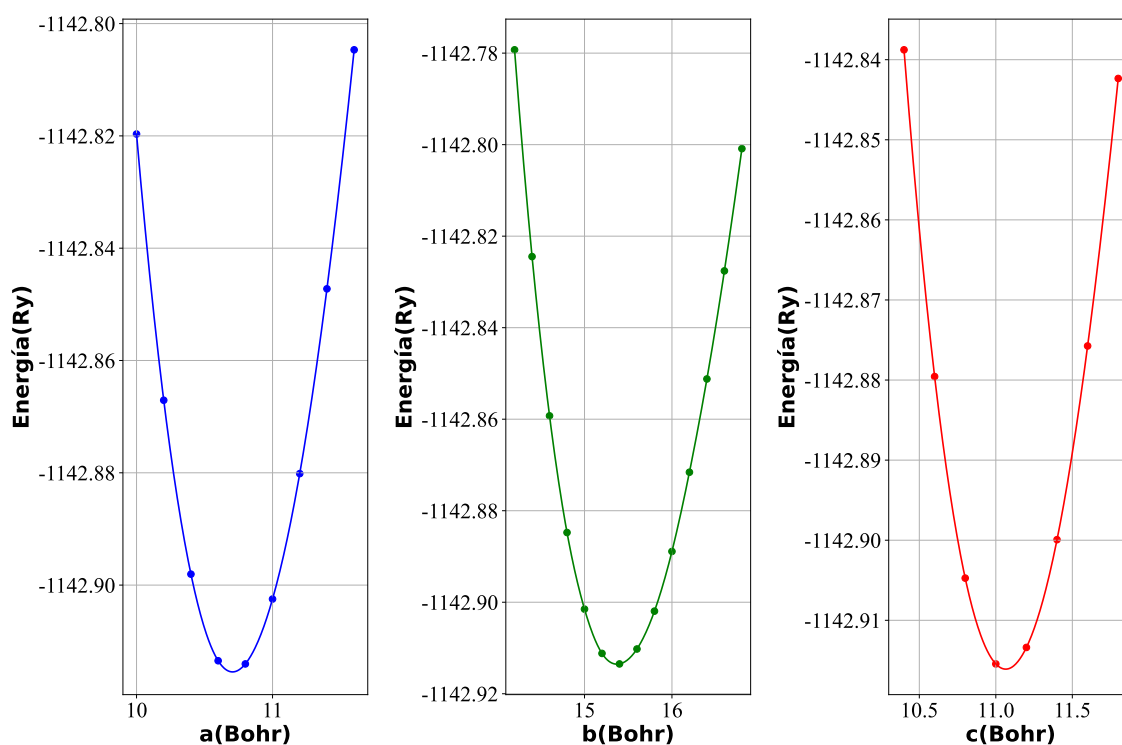
#### 4.1.1. Estructura Electrónica y DOS

En esta descripción, abordamos la estructura electrónica del  $\text{CaZrO}_3$ , con una estructura cristalina ortorrómbica, a partir de cálculos realizados mediante la Teoría del DFT usando el software Quantum Espresso. Con el objetivo de garantizar desde un punto de vista teórico que el  $\text{CaZrO}_3$  posee propiedades multiferroicas, además de su comportamiento dieléctrico indicado por la brecha de energía, es esencial verificar que la polarización espontánea calculada sea coherente con los valores experimentales. Para tal fin, realizado el proceso de optimización de las posiciones atómicas en la celda unitaria del  $\text{CaZrO}_3$ , procedemos a resolver de forma auto-consistente las ecuaciones de Kohn-Sham, proceso con el cual obtenemos las funciones de onda y los autovalores de energía en el estado fundamental, datos con los cuales determinamos las densidades de carga proyectadas sobre los planos cristalinos (010) y (001), mostrados en las figuras 4.4 (a) y (b). La figura 4.4 (a) muestra la densidad de carga proyectada sobre el plano



**Figura 4.3**

*Energía total en función de los parámetros de red, la línea continua es el ajuste usando la ecuación de estado de Murnaghan.*



*Nota.* Los puntos de la figura representan la energía total obtenida en calculos 'scf' para diferentes valores de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ , buscando la energía total mínima (Figura realizada en Python).

crystalino (010) que pasa por el punto  $z = 0,0a$ , y la figura 4.4 (b) la densidad de carga proyectada sobre el plano cristalino (001) que pasa por el punto  $x = 0,0a$ , de forma que el átomo de zirconio se encuentra ubicada en el centro de las figuras, los átomos más próximos son oxígenos que forman parte de los octaedros  $ZrO_6$  cuyas distorsiones se observan con claridad en la distribución de densidad de carga, la escala de colores nos indica que existe un alta densidad de carga alrededor de las posiciones atómicas, hecho que es confirmado por la concentración de las curvas de nivel, curvas que podemos usar también para observar la intensidad de los enlaces químicos entre los átomos que constituyen la estructura cristalina del  $CaZrO_3$ , siendo estas interacciones diferentes entre los átomos que se encuentran sobre el plano cristalino (010) y los átomos que se encuentran sobre el plano cristalino (001).

**Tabla 4.1**

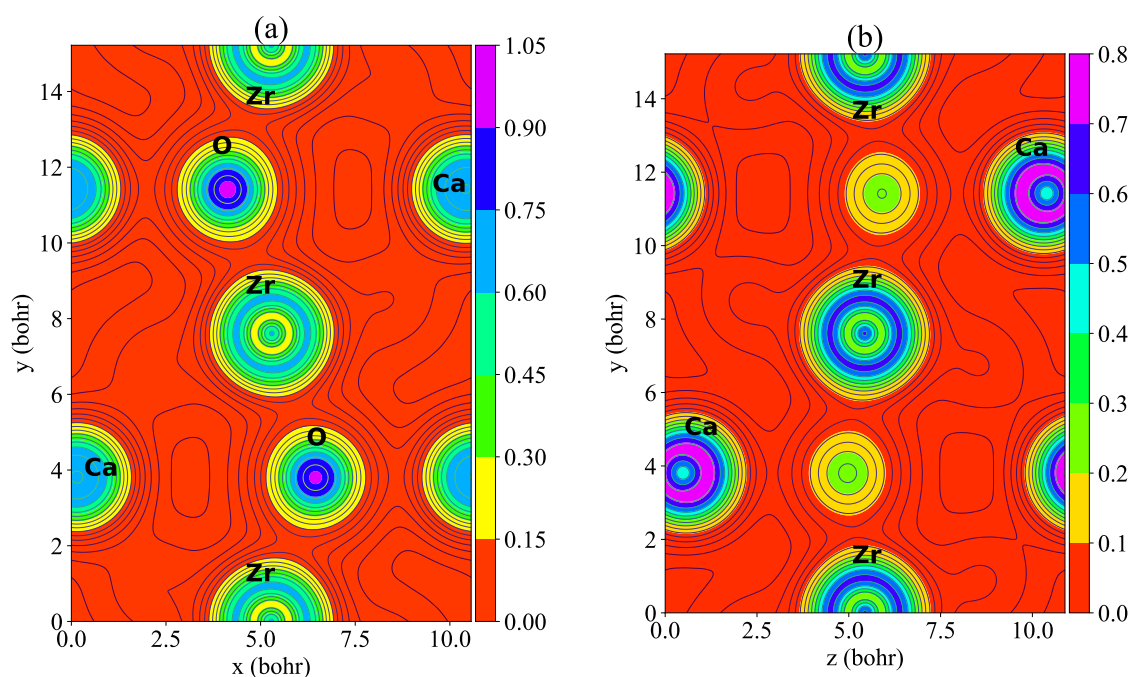
Parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  en ( $\text{Å}$ ), calculados y valores experimentales.

Referencia	$a$	$b$	$c$
Calculado PBE-GGA	5.6675	8.1335	5.8527
Expt. (Abraham y cols., 2017)	5.620	8.072	5.807
Expt. (Ross y Chaplin, 2003)	5.5889	8.0151	5.7607
Expt. (Islam y cols., 2001)	5.5895	8.0550	5.7667

*Nota.* El valor calculado PBE-GGA minimiza la energía total, es obtenida del ajuste de curvas de la Figura 4.3, y los valores experimentales son los reportados en la literatura científica.

**Figura 4.4**

Densidad de carga proyectada sobre dos planos cristalinos, a) sobre el plano cristalino  $(0,1,0)$  y b) sobre el plano cristalino  $(0,0,1)$ .

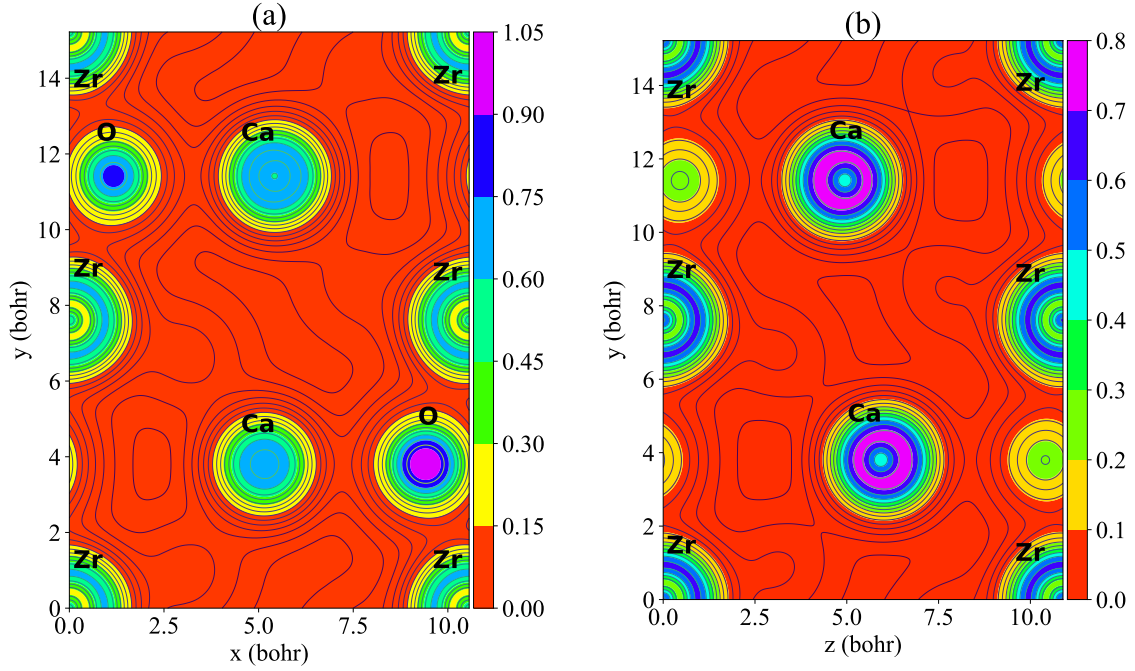


*Nota.* Los datos se obtuvieron usando los resultados del calculo 'scf', usando el comando de postprocesamiento pp.x, la escala de colores indica la densidad electrónica: colores cálidos (rojo y amarillo) representan menor densidad, y colores fríos (azul y púrpura), mayor densidad. (Figura generada en Python.)

Por otro lado, las densidades de carga proyectadas sobre los planos cristalinos (020) y (002), se muestra en la figura 4.5, siendo la distribución de carga sobre el plano cristalino (020) que pasa por el punto  $z = 0,5a$ , dado en la figura 4.5(a), y la densidad de carga sobre el plano (020) con punto de paso en  $z = 0,5a$  mostrado en la figura 4.5 (b). En estas figuras los átomos de calcio se encuentran en las partes centrales de la figura, y corroboran la presencia de las distorsiones octaédricas  $ZrO_6$ , así como la intensidad de los enlaces químicos que hacen posible la estabilidad de la estructura cristalina, siendo las interacciones Ca-O y Zr-O más fuertes que las interacciones Zr-Ca, debido a en las regiones existe una mayor concentración de curvas de nivel que se presentan entre los átomos de Ca-O y Zr-O, además de las distorsiones, es posible observar los desplazamientos que sufren los átomos en la simetría ortorrómbica, respecto a la configuración cúbica simétrica que tendría la densidad de carga eléctrica del  $CaZrO_3$  en su fase paraeléctrica, que ocurre a altas temperaturas. Así mismo las figuras 4.4 y 4.5 garantizan la periodicidad de la celda unitaria del  $CaZrO_3$  con simetría Pbnm compuesta por veinte (20) átomos por celda unitaria.

**Figura 4.5**

Densidad de carga proyectada sobre dos planos cristalinos, a) sobre el plano cristalino  $(0,2,0)$  y b) sobre el plano cristalino  $(0,0,2)$ .



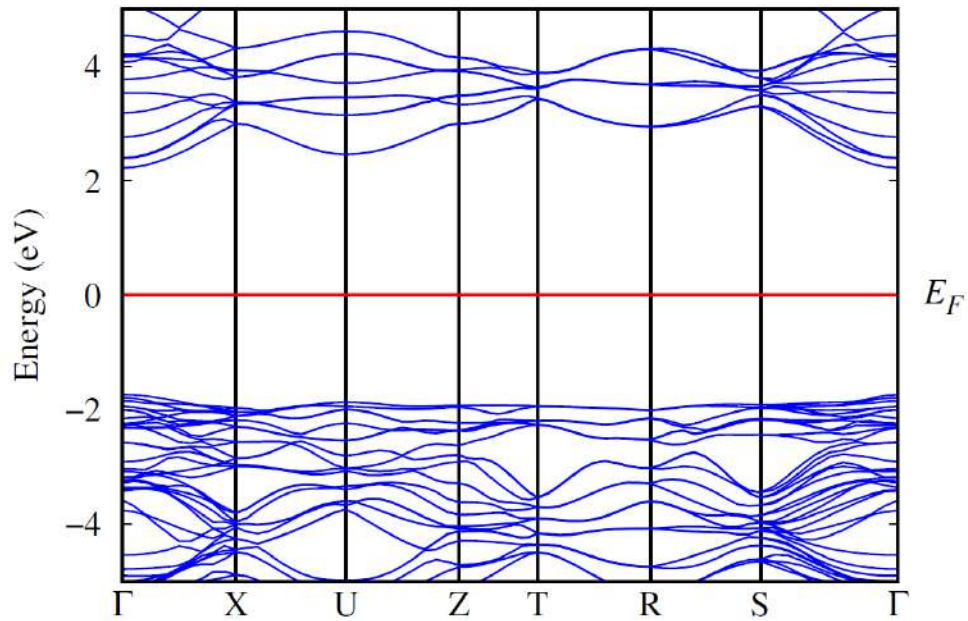
*Nota.* Los datos graficados fueron obtenidos usando pp.x, que usa los resultados del cálculo 'scf'. (Figura generada en Python.)

Para analizar la naturaleza aislante del  $\text{CaZrO}_3$  con simetría ortorrómbica, construimos la estructura de bandas, usando los niveles de energía obtenidos en el proceso de solución autoconsistente, cuyos resultados alrededor de la energía de Fermi se presentan en la figura 4.6, donde el cero indica el nivel de energía de Fermi, el mismo que se encuentra entre la banda de valencia y conducción, indicando la existencia de una brecha de energía que revela que el  $\text{CaZrO}_3$  es un material aislante. La brecha de energía encontrado es directo y ocurre en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin, siendo el valor calculado la brecha de energía 3,954 eV, el cual es menor al valor de 4,93 eV reportado por el estudios realizado por (Abraham y cols., 2017). Del mismo modo la densidad total de estados mostrado en la figura 4.7, el cual es calculado como la suma de las densidades de estado locales (LDOS) de todos los átomos que se encuentran dentro de la celda unitaria del  $\text{CaZrO}_3$ , confirma la existencia de la brecha de energía alrededor del nivel de energía de Fermi  $E_F$  representado por la recta vertical  $E - E_F = 0$ , así

mismo muestra que en la banda de valencia existe una banda ocupada continua en el intervalo de energías  $E - E_F = -5,5$  eV y  $E - E_F = -1,5$  eV, existiendo por debajo de  $E - E_F = -5,5$  eV un intervalo de energías no permitidas en la banda de valencia.

**Figura 4.6**

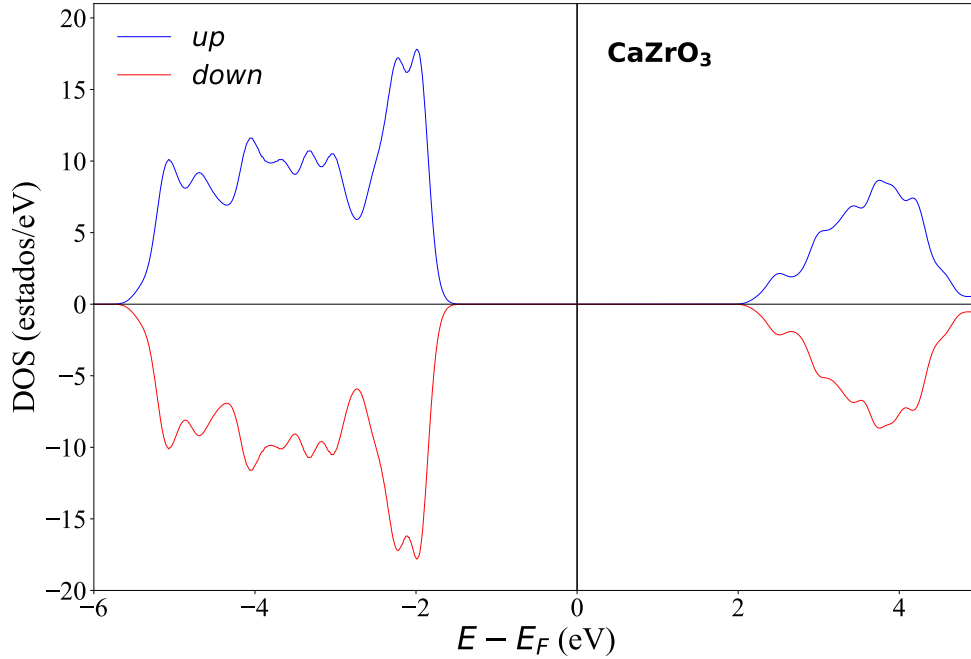
*Estructura de bandas para el  $\text{CaZrO}_3$ , representada al rededor de nivel de energía de Fermi.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando bands.x, luego del cálculo 'nscf' con los resultados del cálculo 'scf'. (Figura graficada en Gnuplot)

**Figura 4.7**

*Densidad de Estados Total para electrones con spin up (azul) y spin down (rojo) para el  $\text{CaZrO}_3$ .*



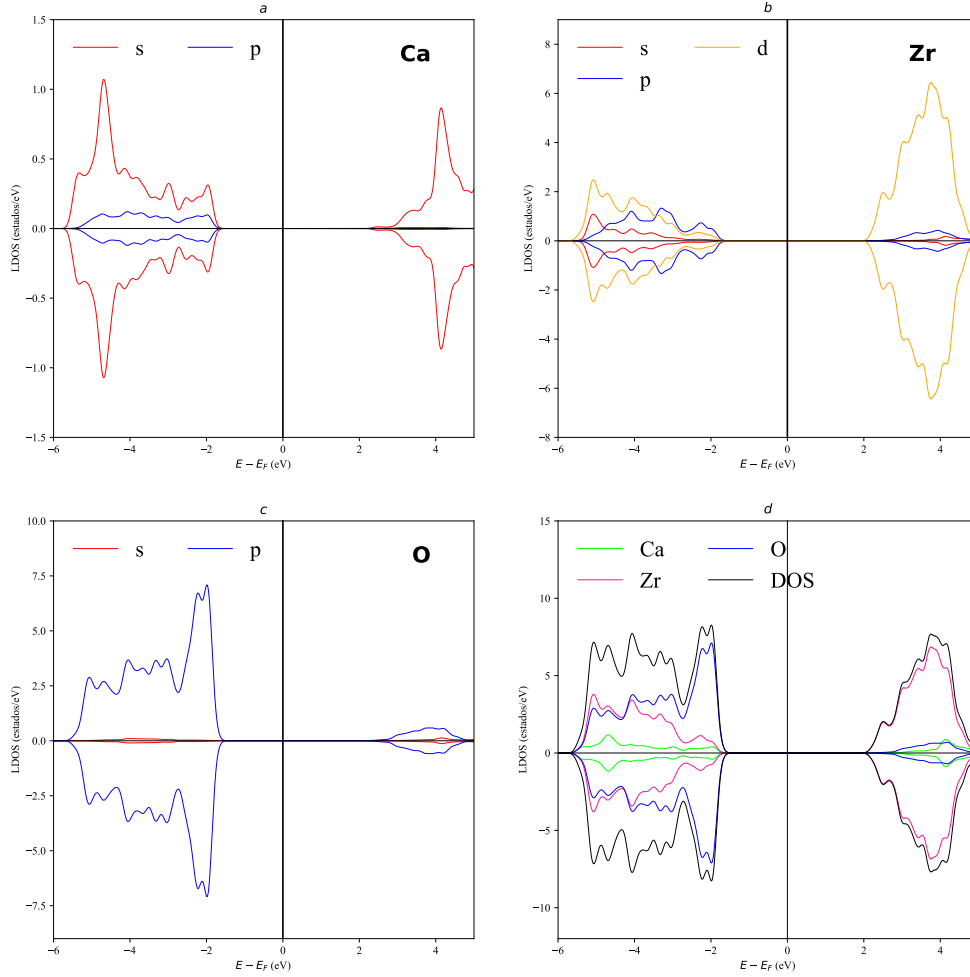
*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando projwfc.x a partir de los resultados del cálculo 'scf' y 'nscf'. (Figura graficada en Python).

Con la finalidad de comprender la contribución que tienen cada uno de los átomos a la formación de la banda de valencia y conducción, principalmente en niveles de energía próximos al nivel de energía de Fermi del  $\text{CaZrO}_3$  se utilizó la información proporcionada por la densidad local de estados mostrada en la figura 4.8, que nos indica que los niveles de energía más altos de la banda de valencia de acuerdo a la figura 4.8 (c) corresponden principalmente a los electrones del  $p$  del oxígeno, con una menor contribución de los electrones  $s$  del calcio y electrones  $p$  del zirconio conforme muestran las figuras 4.8 (a) y (b), sin embargo las contribuciones de los electrones de valencia de los tres elementos del  $\text{CaZrO}_3$  es importante para la estabilidad de la estructura cristalina y sus propiedades electrónicas. Por otra parte si analizamos la banda de conducción, observamos que el principal elemento que contribuye a los niveles de energía desocupados de la banda de conducción conforme indica la figura 4.8 (b) son los estados  $d$  desocupados del zirconio, con una menor contribución de los estados

$p$  desocupados del oxígeno.

**Figura 4.8**

Densidad de Estados del  $\text{CaZrO}_3$ , a) LDOS de calcio, b) LDOS de zirconio, c) LDOS de oxígeno y d) DOS.



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando `projwfc.x` a partir de los resultados del cálculo 'scf' y 'nscf'. (Figura graficada en Python).

Otra característica importante del  $\text{CaZrO}_3$  ortorrómbica obtenida a partir de analizar los datos de salida del cálculo autoconsistente es la respuesta magnética, encontrándose que la magnetización total definida por la ecuación (2.24) igual a cero, resultado que indica que por debajo del nivel de energía de Fermi, existe la misma

cantidad de electrones con spin up y spin down, afirmación que puede verificarse en la forma simétrica de densidad total de estados de la figura 4.7, y la densidad local de estados de la figura 4.8, simetría que prueba que existe una misma cantidad de electrones con spin *up* y electrones con spin *down* por debajo del nivel de energía de Fermi. El valor cero de la magnetización confirma la naturaleza paramagnética del  $\text{CaZrO}_3$  con simetría ortorrómbica.

## 4.2. Zirconato de Calcio dopado

De acuerdo a la literatura y la discusión presentada en la sección 4.1, el zirconato de calcio puro, con simetría ortorrómbica, es un material dieléctrico a temperatura ambiente. Para estudiar ahora el  $\text{CaZrO}_3$  dopado, introducimos dentro de la celda unitaria de  $\text{CaZrO}_3$  una sustitución de un átomo de calcio por un átomo divalente de las tierras raras, en particular el europio ( $\text{Eu}^{2+}$ ) con configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^76s^2$  y el samario ( $\text{Sm}^{2+}$ ) con configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^66s^2$ , siendo las principales propiedades de los átomos utilizados dados en la tabla 4.2, donde la comparación de las masas atómicas y los radios iónicos nos indica que los iones de tierras raras considerados tienen más afinidad con el calcio que con el zirconio. Quedando la concentración de dopantes una vez realizada la sustitución como  $x = 0,25$ .

**Tabla 4.2**

*Principales características del calcio, zirconio, oxígeno y de las tierras raras divalentes utilizadas en el presente trabajo.*

Propiedades	Calcio	Zirconio	Oxígeno	Európio	Samario
Z	20	40	8	63	62
Masa atómica (u)	40.068	91.224	15.999	151.96	150.36
Radio iónico (Pm)	100	72	140	95	96
Estado de oxidación	+2	+4	-2	+2	+2
Grupo espacial	229	194	-	229	166

*Nota.* Datos tomados de la tabla periódica.

Una vez realizada la sustitución de un átomo de calcio situado en la posición  $0,489\vec{a}+0,249\vec{b}+0,549\vec{c}$ , realizamos primero un proceso de optimización de la geometría de la red cristalina mediante un cálculo “vc-relax”, permitiendo que tanto la forma de



la celda unitaria y las posiciones atómicas varíen conforme a la aproximación BFGS, como resultado de tal proceso encontramos los parámetros estructurales del zirconato de calcio dopado, los cuales se resumen en la tabla 4.3, cuando el ion modificador es Eu y Sm, encontrándose que los parámetros de red del  $\text{CaZrO}_3$  sufren una disminución debido a la presencia del ion modificador, en el  $\text{CaEuZrO}_3$  y el  $\text{CaSmZrO}_3$ , en 1,3 % y 1,1 % en la dirección  $a$ , en 0,99 % y 1,06 % en la dirección  $b$  y en 1,08 % y 1,18 % en la dirección  $c$ , con respecto a los ángulos cristalográficos encontramos que  $\alpha$  y  $\gamma$  disminuyeron en la celda primitiva del  $\text{CaEuZrO}_3$ , mientras que el ángulo  $\beta$  aumentó, en el caso de  $\text{CaSmZrO}_3$ , solo el ángulo  $\beta$  disminuyó, manteniéndose los demás ángulos iguales a los del  $\text{CaZrO}_3$  puro. Respecto al volumen de las celdas unitarias el  $\text{CaZrO}_3$  ocupa un volumen de 3,4 % más que  $\text{CaEuZrO}_3$  y 3,4 % más que el  $\text{CaSmZrO}_3$ , esto es coherente con que el radio iónico del calcio es mayor que del Eu y Sm, como se observa en la tabla 4.2.

**Tabla 4.3**

*Parámetros estructurales del  $\text{CaZrO}_3$  puro y dopado con Eu y Sm.*

Elemento	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{CaZrO}_3$	5.6675	8.1335	5.8527	90	90	90	269.79
$\text{CaEuZrO}_3$	5.5950	8.0540	5.7904	89.98	90.10	89.99	260.93
$\text{CaSmZrO}_3$	5.6073	8.0484	5.7846	90	89.98	90	261.06

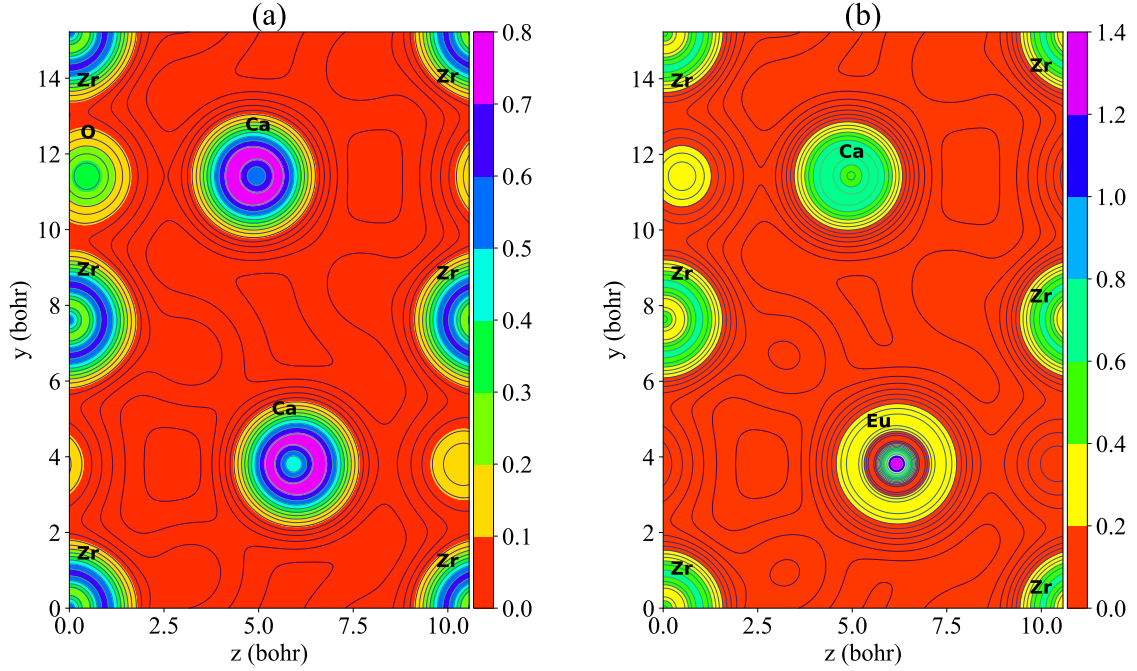
*Nota.* Todos los valores fueron obtenidos luego de un proceso de relajamiento del sistema usando 'vc-relax' y 'relax' hasta obtener la energía mínima.

#### 4.2.1. Estructura Electrónica y DOS del $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$

El ion europeo divalente ( $\text{Eu}^{+2}$ ) se caracteriza por tener electrones en los orbitales  $4f$ , con una configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ , un radio iónico de 95,8 pm y un estado de oxidación +2, como se detalla en la tabla 4.2. Para abordar las interacciones coulombianas entre los electrones  $f$  no adecuadamente descritas por la teoría DFT, se utilizó el potencial de Hubbard ( $U$ ) bajo la metodología DFT+U. Con una concentración de europeo  $x = 0,25$ , se aplicó esta corrección para capturar con mayor precisión las interacciones electrónicas en el compuesto  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ .

**Figura 4.9**

*Densidad de carga electrónica proyectada sobre el plano cristalino (0,0,2), a)  $\text{CaZrO}_3$  puro y b)  $\text{CaZrO}_3$  dopado con Eu.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando pp.x, a partir de los resultados del cálculo 'scf'. (Figura generada en Python.)

Realizado la optimización de la estructura cristalina, y determinada las posiciones atómicas que minimizan la energía total, desarrollamos cálculos auto-consistentes dentro del marco de la teoría DFT, incluyendo la polarización del espín electrónico, se produjeron una magnetización total de  $7,00 \mu_B/\text{cell}$  y una magnetización absoluta de  $7,26 \mu_B/\text{cell}$ , lo que indica que la inclusión de europio induce efectos magnéticos en este sistema dopado, como se esperaba. Las variaciones tanto en la estructura cristalina y la distribución de la carga eléctrica se observan en las gráficas de densidad de carga proyectada en el plano cristalino (002) que pasa por el punto  $x = 0,5a$ , mostrada en las figuras 4.9, donde la figura 4.9(a) corresponde al  $\text{CaZrO}_3$  puro, encontrándose dos átomos de calcio (Ca) en las posiciones  $(0,4876\vec{a} + 0,2499\vec{b} + 0,5509\vec{c})$  y  $(0,5141\vec{a} + 0,7499\vec{b} + 0,4480\vec{c})$  con una densidad de carga notable. Por otro lado en la figura 4.9(b), uno de los átomos de Ca ha sido reemplazado por un átomo de europio (Eu), lo que se refleja en, una vez realizado la optimización de la estructural cristalina,

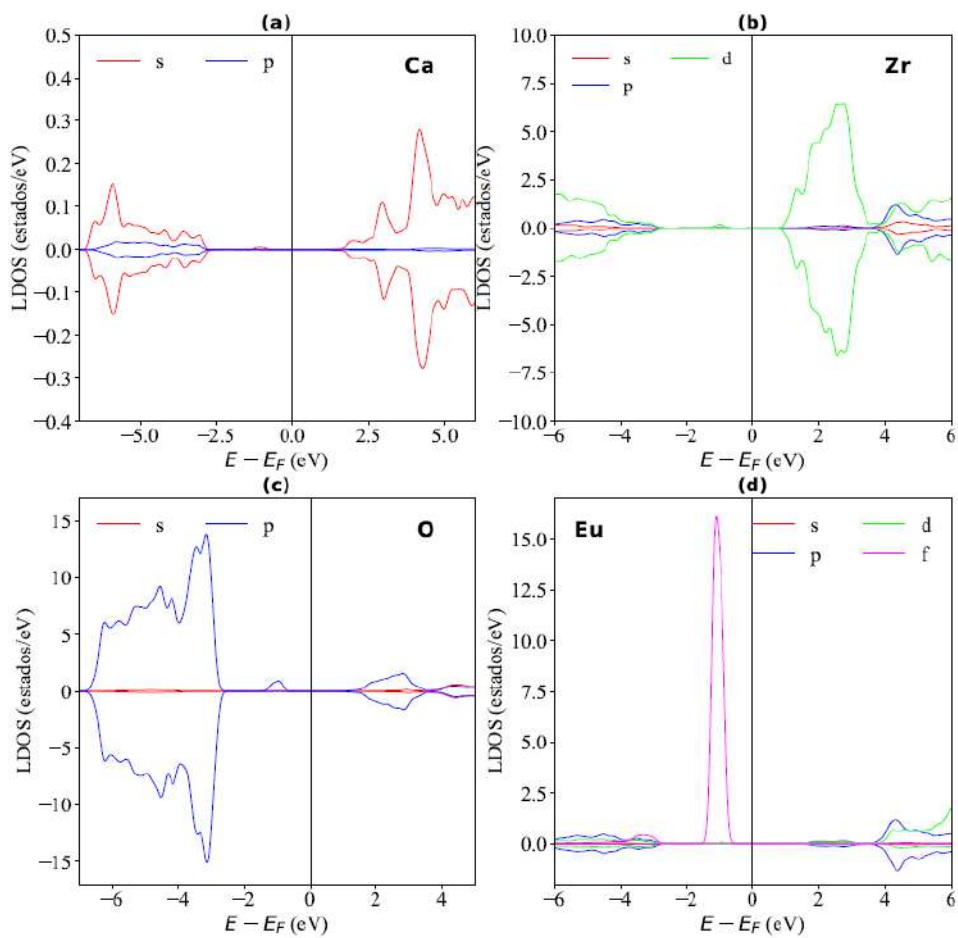
en nuevas posiciones  $(0,5110\vec{a} + 0,7508\vec{b} + 0,4479\vec{c})$  y  $(0,4885\vec{a} + 0,2507\vec{b} + 0,5647\vec{c})$  para los átomos de Ca y Eu, respectivamente. Siendo los desplazamientos más significativos de los átomos en la dirección  $z$ , siendo  $-0,009 \text{ \AA}$  para Ca y  $+0,080 \text{ \AA}$  para Eu, cambios que son significativos para las propiedades electrónicas del material modificado.

En la figura 4.9 la escala de colores muestra la densidad electrónica, donde las áreas de mayor densidad son representadas por los colores azul y púrpura, mientras que las áreas de menor densidad se visualizan en colores hacia el rojo, permitiendo una clara visualización de la distribución electrónica alrededor de los átomos en la estructura cristalina, así mismo la concentración de las curvas de nivel nos dan una visión a cerca de los cambios que ocurren en los enlaces químicos.

La figura 4.10 muestra la (LDOS) proyectada en diferentes elementos y orbitales del compuesto  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ . Siendo la contribución de los orbitales  $s$  y  $p$  del oxígeno dada en la figura 4.10(a), que indica que los orbitales  $s$  tienen mayor contribución que los orbitales  $p$  en la banda de valencia y conducción próximo al nivel de energía de Fermi, en el caso del zirconio los orbitales  $d$  son los más importantes en las proximidades del nivel de energía de Fermi, particularmente en la banda de conducción. La comparación de las distintas figuras 4.10(a-d) muestra que el zirconio, con sus orbitales  $d$ , y el europio, con sus orbitales  $f$ , juegan papeles cruciales en las propiedades electrónicas del material, especialmente cerca del nivel de Fermi. El oxígeno, aunque tiene una alta densidad de estados en los orbitales  $p$ , muestra menor contribución en los niveles de energía más próximos del nivel de Fermi, indicando que su principal rol es estabilizar la estructura cristalina. En cuanto al calcio, su contribución a la densidad de estados en los orbitales  $s$  y  $p$  cerca del nivel de Fermi es limitada, sugiriendo un menor impacto en las propiedades electrónicas del material en comparación con los orbitales  $d$  del zirconio y  $f$  del europio. Los electrones  $4f$  del europio están principalmente localizados en el intervalo de energías entre  $-1,6 \text{ eV}$  y  $-0,33 \text{ eV}$ , formando enlaces que contribuyen a la formación de la banda de valencia y a la estabilidad de la estructura cristalina. La asimetría observada entre las gráficas de densidad de estados para electrones  $up$  y  $down$  sugieren que el material posee magnetización, lo cual justifica los valores de la magnetización total y absoluta encontrada en el cálculo autoconsistente.

**Figura 4.10**

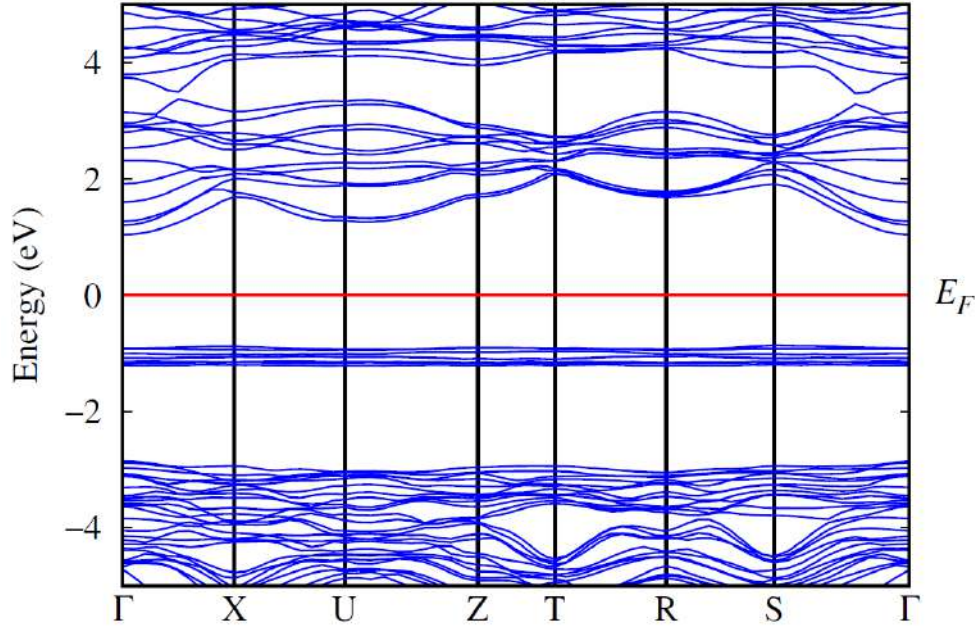
*Densidad de Estados del  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , a) LDOS del calcio, b) LDOS del zirconio, c) LDOS del oxígeno y d) LDOS del europio.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando projwfc.x a partir de los resultados del cálculo 'scf' y 'nscf'. (Figura graficada en Python).

**Figura 4.11**

*Estructura de bandas de energía del  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , próximo al nivel de energía de Fermi.*



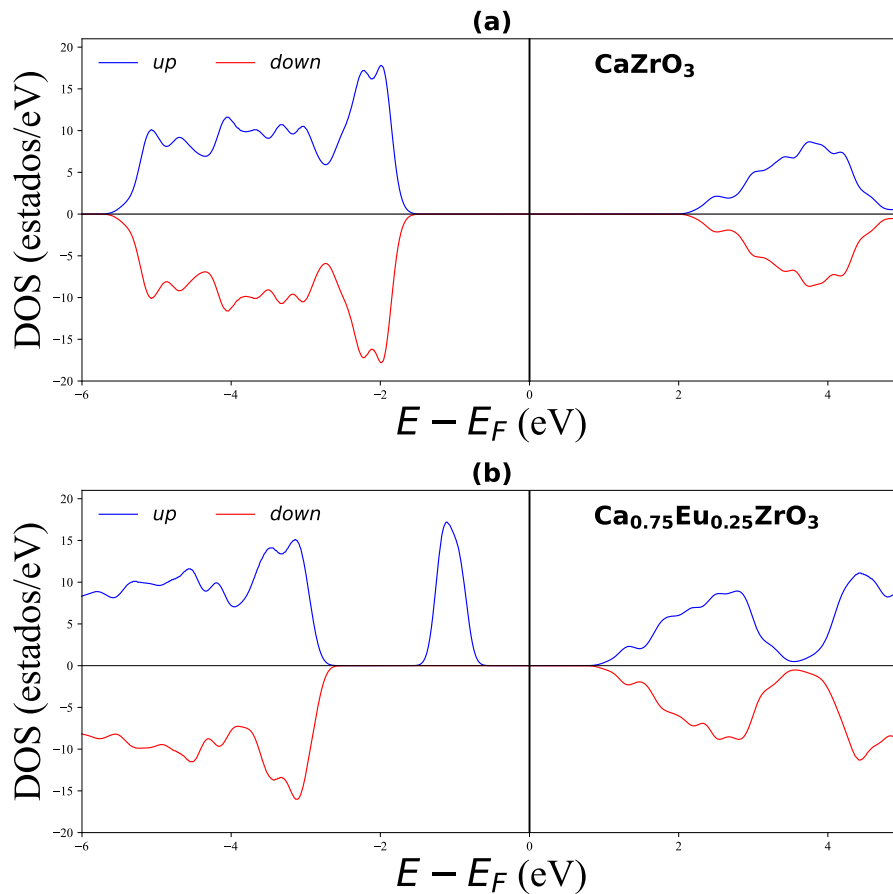
*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando bands.x, a partir de los resultados de niveles de energía de calculos 'scf'. (Figura graficada en Gnuplot).

La estructura de bandas al rededor del nivel de energía de Fermi representado por la línea  $E - E_F = 0$  para el sistema  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$  se muestra en la figura 4.11. El análisis inicial revela un comportamiento dieléctrico con una brecha de energía alrededor del nivel de Fermi, definido entre el nivel más alto de valencia ubicado en el punto  $S$  y el nivel más bajo de la banda de conducción ubicado en el punto  $\Gamma$ , resultando es una brecha indirecto de 1,919 eV. Esto sugiere que el material, aunque mantiene propiedades de aislante, tiende hacia un comportamiento semiconductor, debido a la reducción de la brecha de energía. La densidad total de estados (DOS) mostrada en la figura 4.12 refuerza este hallazgo. La gráfica 4.12(a), correspondiente al  $\text{CaZrO}_3$  puro, muestra una distribución de estados con espín  $up$  y  $down$  alrededor del nivel de Fermi ( $E - E_F = 0$ ), indicando un comportamiento aislante con una brecha de energía grande. Por el contrario, la gráfica 4.12(b), correspondiente al material dopado, muestra cómo el dopaje con europio modifica la distribución de los estados electrónicos, reduciendo la brecha de energía y alterando la distribución de los estados con espín  $up$  y  $down$ . Estos cambios confirman que la inclusión de europio induce propiedades

magnéticas en el material, generado principalmente por los electrones  $f$  con espín  $up$  del europio, coherente con el valor de la magnetización total encontrada, apareciendo un comportamiento de tipo ferromagnético en el material modificado.

**Figura 4.12**

*Densidad de Estados total para electrones con spin up (azul) y spin down (rojo) para a)  $\text{CaZrO}_3$  puro y b)  $\text{CaZrO}_3$  dopado con Eu.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando `projwfc.x` a partir de los resultados del cálculo `'scf'` y `'nscf'`. (Figura graficada en Python).

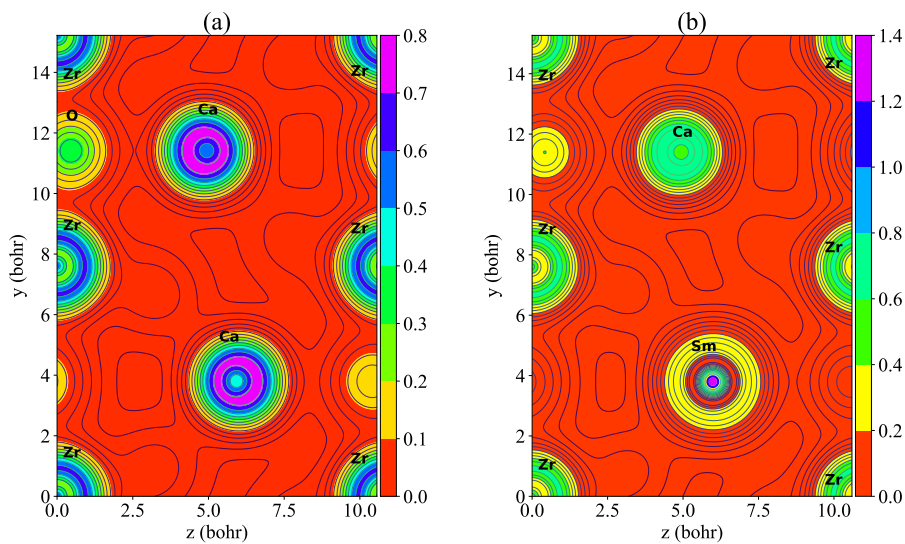
### 4.2.2. Estructura Electrónica y DOS del $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$

Con los datos encontrados en el proceso de optimización de la estructura cristalina, los cuales se detallan en la tabla 4.2, se optimizaron nuevamente las posiciones atómicas usando el cálculo “relax”, luego del cual realizamos una solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham, considerando la polarización del espín electrónico. Estos cálculos revelaron una magnetización total de  $6,00 \mu_B/\text{cell}$  y una magnetización absoluta de  $6,25 \mu_B/\text{cell}$ , lo que indica que la inclusión de samario (Sm) induce efectos magnéticos en el sistema  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ . Los cambios tanto en la estructura cristalina como en la distribución de la carga eléctrica se reflejan en las gráficas de las densidades de cargas proyectadas sobre el plano cristalino (002) que pasa por el punto  $x = 0,5a$  de la red cristalina, como se muestra en las figuras 4.13. Donde la figura 4.13(a), se observan dos átomos de calcio (Ca) en las posiciones  $(0,4876\vec{a} + 0,2499\vec{b} + 0,5509\vec{c})$  y  $(0,5142\vec{a} + 0,7499\vec{b} + 0,4480\vec{c})$  con una densidad de carga notable. Tras la sustitución del calcio por samario en la figura 4.13(b), se aprecia un desplazamiento en ambos átomos, con el samario ocupando la posición  $(0,4878\vec{a} + 0,2497\vec{b} + 0,5476\vec{c})$  y un desplazamiento en la dirección  $z$  de  $-0.009 \text{ \AA}$  para el Ca y  $-0.019 \text{ \AA}$  para el Sm. Este desplazamiento sugiere una alteración en la estructura electrónica del material, lo que provoca una variación significativa en la densidad de carga alrededor del Sm. Estos cambios son visibles en la escala de colores y apuntan a un impacto en las propiedades electrónicas del material. Las figuras también muestran contornos de densidad electrónica, donde las áreas con mayor densidad se representan en tonos azul y púrpura, y las áreas con menor densidad en tonos rojos, lo que permite visualizar cómo se distribuye la densidad electrónica en la estructura cristalina.

La figura 4.14 presenta la estructura de bandas del  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , siendo el nivel de energía de Fermi representado por la línea ( $E - E_F = 0$ ). El análisis muestra un comportamiento dieléctrico con una brecha de energía directa de  $1,222 \text{ eV}$  en el punto  $\Gamma$ , sugiriendo que el material mantiene propiedades de aislante, pero con una tendencia hacia un comportamiento semiconductor. Según la densidad total de estados (DOS) en la figura 4.15, la introducción de samario en  $\text{CaZrO}_3$  altera significativamente la estructura electrónica, reduciendo la brecha de energía y modificando la distribución de los estados electrónicos con espín *up* y *down*, como muestra la representación asimétrica observada en la densidad total de estados de la figura 4.15, principalmente en la banda de valencia próximo al nivel de energía de Fermi, donde observamos mayor cantidad de estados con electrones *up*, que electrones con espín *down* coherente con la magnetización total encontrada en la solución autoconsistente. Estos cambios sugieren que el dopaje

**Figura 4.13**

*Densidad de carga electrónica proyectada sobre el plano cristalino (0,0,2) para a)  $\text{CaZrO}_3$  puro y b)  $\text{CaZrO}_3$  dopado con Sm.*



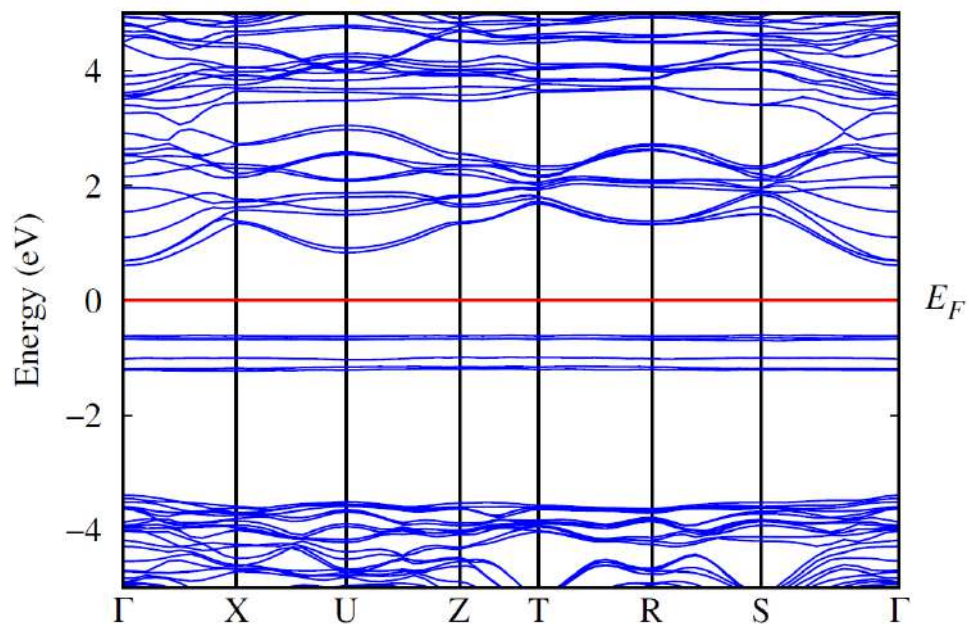
*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando pp.x a partir de los resultados del cálculo 'scf'. (Figura graficada en Python).

con samario puede inducir nuevas propiedades electrónicas y magnéticas en el material.



**Figura 4.14**

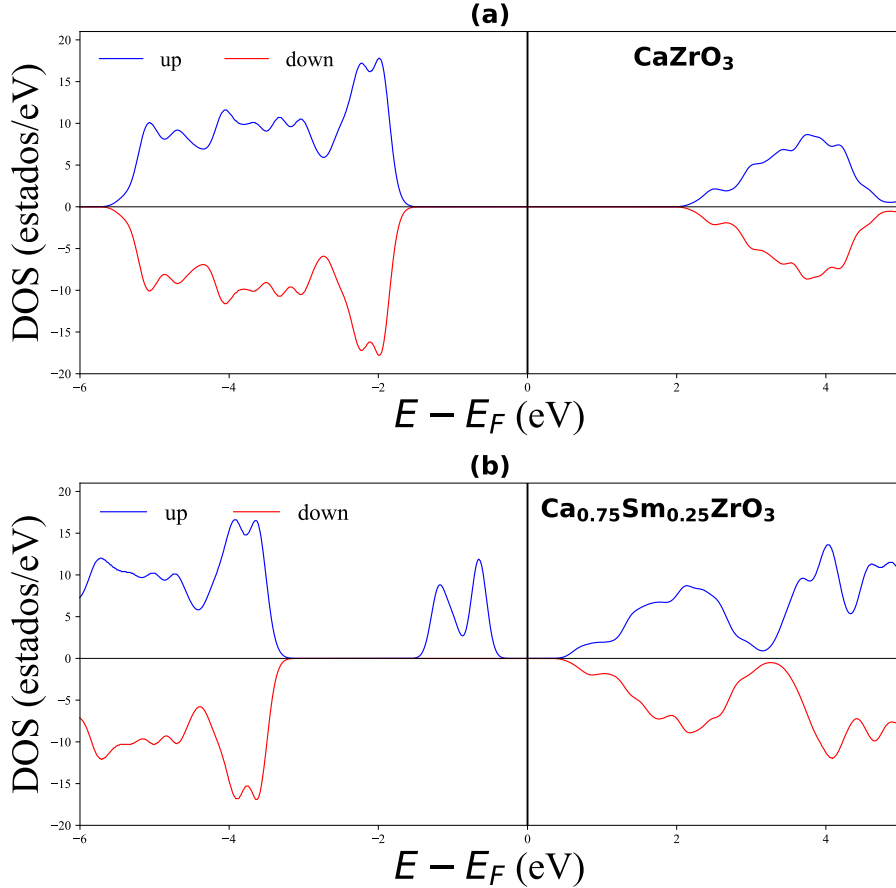
*Estructura de bandas de energía para el  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$  en las proximidades del nivel de energía de Fermi.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando bands.x, a partir de los resultados de niveles de energía de cálculos 'scf'. (Figura graficada en Gnuplot).

**Figura 4.15**

*Densidad de Estados Total para electrones con spin up (azul) y spin down (rojo), a)  $\text{CaZrO}_3$  puro y b)  $\text{CaZrO}_3$  dopado con Sm.*



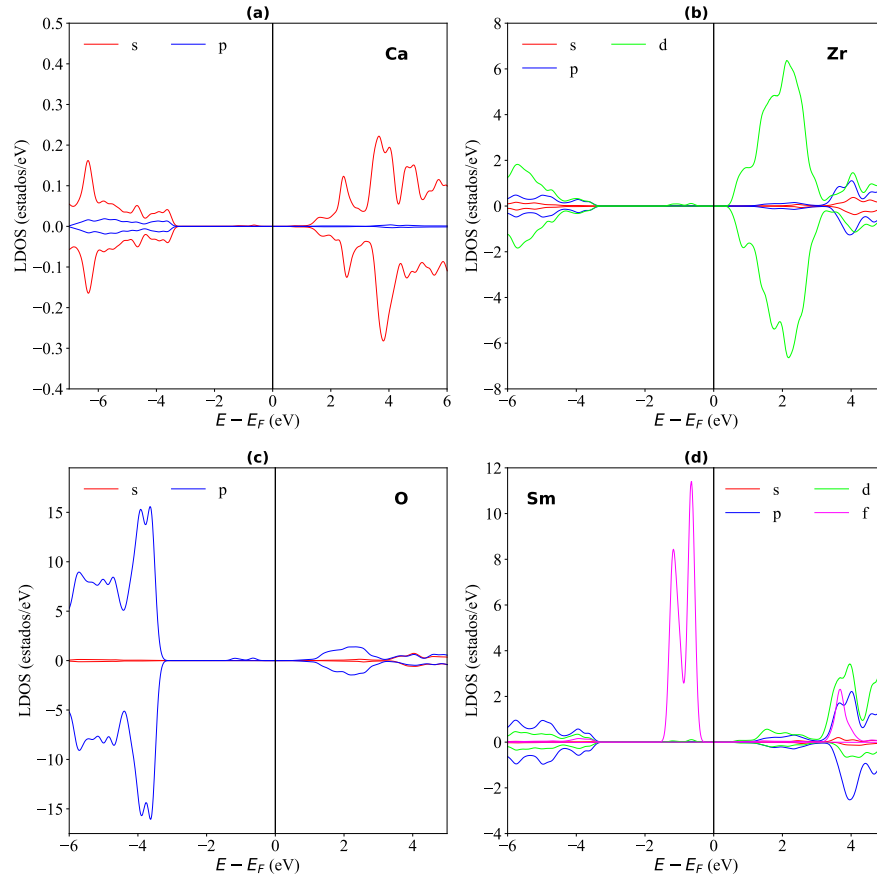
*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando projwfc.x a partir de los resultados del cálculo 'scf' y 'nscf'. (Figura graficada en Python).

La figura 4.16 muestra la Densidad Local de Estados (LDOS) proyectada en diversos elementos y orbitales del compuesto  $\text{Ca}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{ZrO}_3$ . Las subgráficas 4.16(a-d) detallan la contribución específica de los diferentes átomos y orbitales a la densidad de estados total en función de la energía relativa al nivel de Fermi ( $E - E_F$ ). El zirconio, con sus orbitales  $d$ , y el samario, con sus orbitales  $f$ , juegan un papel crucial en las propiedades electrónicas del material, especialmente cerca del nivel de ( $E_F$ ). En comparación, el oxígeno, aunque tiene una alta densidad de estados en los orbitales  $p$ , muestra poca influencia cerca del nivel de Fermi, indicando que su

principal función es estabilizar la estructura cristalina. Por otro lado, el calcio tiene una contribución limitada cerca del nivel de Fermi, lo que sugiere un impacto menor en las propiedades electrónicas en comparación con los orbitales  $d$  del zirconio y  $f$  del samario. Los electrones  $4f$  del samario se localizan principalmente en el intervalo de energías ( $E - E_F$ ) entre  $-1,8$  y  $-0,15$  eV, formando enlaces químicos que contribuyen a la banda de valencia y a la estabilidad de la estructura, con una mayor presencia de estados up respecto a down, lo que sugiere la presencia de magnetización en el material.

**Figura 4.16**

*Densidad de Estados del  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , a) LDOS del calcio, b) LDOS del zirconio, c) LDOS del oxígeno y d) LDOS del samario.*



*Nota.* Los datos fueron obtenidos usando projwfc.x a partir de los resultados del cálculo 'scf' y 'nscf'. (Figura graficada en Python).

### 4.3. Polarización Eléctrica Espontánea

En el estudio teórico, uno de los aspectos más cruciales para entender la naturaleza ferroeléctrica de los materiales que investigamos es la presencia de la polarización eléctrica espontánea. Siendo esta propiedad el parámetro de orden para el material estudiado se considere ferroeléctrico, debido a que la presencia de la brecha de energía encontrado en todos los casos estudiados garantiza únicamente la propiedad dieléctrica, en ese sentido con el fin de garantizar el comportamiento ferroeléctrico se usa la teoría moderna de la polarización eléctrica, el cual permite determinar teóricamente la polarización eléctrica espontánea, que debe ser factible de ser invertida bajo la acción de un campo eléctrico externo. Esta teoría fue formulada para materiales aislantes y se encuentra eficientemente implementada en el software Quantum Espresso con el cálculo dado por “`lberry=.true.`”, en las distintas direcciones de los vectores base de la red cristalina.

En la tabla 4.4, se resumen los resultados obtenidos para el ( $E_g$ ) y la polarización eléctrica espontánea  $P_s$  en los materiales estudiados que muestran previamente un comportamiento aislante. Estos resultados de polarización confirman la naturaleza ferroeléctrica de los materiales analizados. En el caso del  $\text{CaZrO}_3$  puro, se observó una polarización eléctrica espontánea de  $0,599 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Sin embargo, al introducir modificadores en la estructura, como  $\text{Eu}^{+2}$  y  $\text{Sm}^{+2}$  con una concentración de  $x = 0,25$ , se evidenciaron cambios significativos tanto en las propiedades dieléctricas como en las ferroeléctricas del material. La sustitución de un átomo de calcio por europio en la estructura de  $\text{CaZrO}_3$  resulta en el compuesto  $\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$ , que reduce el comportamiento dieléctrico disminuyendo la brecha de energía calculado a  $1,919 \text{ eV}$ , pero induce un notable incremento en la polarización eléctrica espontánea, al valor de  $3,756 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , que es significativamente mayor comparado con el  $\text{CaZrO}_3$  puro, lo que sugiere que el dopaje con Eu no solo afecta la estructura electrónica, sino que también refuerza el carácter ferroeléctrico del material. Este incremento en la polarización podría deberse a la capacidad del Eu para distorsionar la red cristalina y redistribuir la densidad electrónica de manera que favorezca una mayor polarización. Por otro lado, al reemplazar un átomo de calcio con samario, se forma el compuesto  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$ . Este material también exhibe un comportamiento dieléctrico, pero con una brecha de energía directo de  $1,222 \text{ eV}$ , y una polarización eléctrica espontánea calculada de  $0,791 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , lo que representa un incremento de  $0,192 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  respecto al  $\text{CaZrO}_3$  puro. Aunque este incremento es menos pronunciado que en el caso del dopaje con Eu, el resultado es relevante porque muestra que incluso pequeñas modificaciones en

la estructura del  $\text{CaZrO}_3$ , como la inclusión de Sm, pueden alterar sus propiedades ferroeléctricas. Esto indica que el Sm tiene un efecto moderado en la estructura y las propiedades electrónicas del material, posiblemente debido a su menor capacidad para distorsionar la red cristalina en comparación con el Eu.

**Tabla 4.4**

*Brecha de energía en (eV) y polarización espontánea en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , calculados para los casos de  $\text{CaZrO}_3$  puro y dopado estudiados.*

	$E_g(\text{eV})$	$P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$\hat{u}_P$
$\text{CaZrO}_3$	3.954	0.599	(-0.515,0.644,0.566)
$\text{Ca}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{ZrO}_3$	1.919	3.756	(-0.240,0.128,0.964)
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{ZrO}_3$	1.222	0.791	(-0.021,0.922,0.384)

*Nota.* La polarización eléctrica fue calculado utilizando 'lberry=true', con los datos de las funciones de onda resultantes del cálculo 'scf'.

# CONCLUSIONES

De los resultados y discusiones presentadas en el capítulo anterior concluimos que:

- Considerando que los resultados calculados para el  $\text{CaZrO}_3$  ortorrómbico, son coherentes con los resultados experimentales y teóricos encontrados en la literatura científica concluimos que la teoría de la funcional de densidad (DFT) explica con exactitud las variaciones en las propiedades electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) dopado con elementos de tierras raras. Los resultados obtenidos mediante DFT muestran que la sustitución del Ca por Eu y Sm modifica significativamente el comportamiento del material, reduciendo su brecha de energía en ambos casos, aumentando su polarización espontánea y generando una respuesta magnética debido a la contribución de los electrones  $f$  de los dopantes. Estas modificaciones confirman que el  $\text{CaZrO}_3$  dopado adquiere características multiferroicas, debido a la coexistencia de propiedades ferroeléctricas y magnéticas en la misma fase, lo que lo convierte en un material prometedor para aplicaciones tecnológicas avanzadas, que requieran el control de campos eléctricos por medio de campos magnéticos o viceversa.
- De acuerdo a la sección 4.2 y 4.2.1 la introducción de iones de Eu en la estructura del  $\text{CaZrO}_3$  provoca modificaciones significativas en sus propiedades electrónicas y magnéticas, como son el cambio de simetría de la red descritos por los resultados mostrados en la tabla 4.3 representado por una disminución del volumen de la celda unitaria en 3,28%. La tabla 4.4 muestra un aumento en la polarización eléctrica a  $3,756 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , lo que fortalece su carácter ferroeléctrico. Además, la interacción de los orbitales  $4f$  del Eu con los orbitales del zirconio y el oxígeno genera una asimetría en la densidad de estados, induciendo una magnetización total de  $7,00 \mu_B/\text{cell}$  en el material. La reducción de la brecha de energía a 1,919 eV, equivalente a una disminución del 48,54% con respecto al caso puro, convierte

al  $\text{CaZrO}_3$  dopado en un semiconductor, evidenciando una transformación en sus propiedades electrónicas.

- El dopaje con Sm según los resultados mostrados en la sección 4.2.2 también genera cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas del  $\text{CaZrO}_3$ , como son el cambio de simetría de la red descritos por los resultados mostrados en la tabla 4.3, que representa una disminución del volumen de la celda unitaria en 3,23%, aunque con un efecto menor en la ferroelectricidad en comparación con el Eu, dado que la polarización eléctrica calculada de  $0,791 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , valor que sigue siendo mayor que la del material puro, pero de menor intensidad que el encontrado con presencia de Eu. La estructura electrónica muestra una reducción de la brecha de energía a 1,222 eV, lo que representa una disminución del 69,09% con respecto al caso puro, transformando al  $\text{CaZrO}_3$  en un semiconductor. Además, la asimetría en los estados electrónicos up y down sugiere la presencia de magnetización total de  $6,00 \mu_B/\text{cell}$ , confirmando un comportamiento magnético inducido por la presencia de electrones  $f$  en el ión dopante.

# PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuación del trabajo desarrollado, pretendemos investigar los efectos que se producen sobre las propiedades estructurales, electrónicas y particularmente sobre la ferroelectricidad del sistema ortorrómbico  $\text{CaZrO}_3$  mediante el dopaje con otros iones divalentes de tierras raras, no considerados en esta tesis. Dado que la magnetización generada por el espín en el presente trabajo es colineal, también investigaremos los efectos de la magnetización no colineal considerando el acoplamiento espín-órbita.

Analizaremos las propiedades ópticas del sistema  $\text{CaZrO}_3$  ortorrómbico puro y modificado con iones de tierras raras utilizando la teoría de la funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT), con el propósito evaluar la permitividad eléctrica en función de la frecuencia y la espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS).

Desde un punto de vista experimental las concentraciones de dopantes en sistemas  $\text{CaZrO}_3$  se consideran pequeñas, en este sentido teóricamente estudiaremos casos con tierras raras en diferentes concentraciones, que sean accesibles para desarrollar cálculos computacionales, dentro de la teoría DFT.

Con toda la experiencia obtenida en el análisis de sistemas  $\text{CaZrO}_3$ , utilizando la teoría de la funcional de densidad, analizaremos otros sistemas de tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), como sistemas  $\text{CaTiO}_3$  - CZT, y otros de interés tecnológico, con el objetivo de evaluar sus propiedades multiferroico, variando la concentración de iones modificadores.



# REFERENCIAS

- Abraham, B. M., Yedukondalu, N., y Vaitheeswaran, G. (2017). Structural, electronic and lattice dynamical properties of perovskite  $\text{CaZrO}_3$  under high pressure. *Journal of Applied Physics*, *121*, 090042. Descargado de <https://doi.org/10.1063/1.4980595> doi: 10.1063/1.4980595
- Andrés, J., Longo, E., Varela, J. A., y Zanetti, S. M. (2014). Synthesis by a chemical method and characterization of  $\text{CaZrO}_3$  powders: Potential application as humidity sensors. *Ceramics International*, *40*(10), 16627-16634. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.023>)
- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., y Lichtenstein, A. I. (1997, jan). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *9*(4), 767–808. doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002
- Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., y Sawatzky, G. A. (1993, Dec). Density-functional theory and  $\text{NiO}$  photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, *48*, 16929–16934. doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929
- Anisimov, V. I., Zaanen, J., y Andersen, O. K. (1991, Jul). Band theory and mott insulators: Hubbard  $u$  instead of stoner  $i$ . *Phys. Rev. B*, *44*, 943–954. doi: 10.1103/PhysRevB.44.943
- Austin, B. J., Heine, V., y Sham, L. J. (1962). General theory of pseudopotentials. *Physical Review*, *127*(1), 276-282. doi: 10.1103/PhysRev.127.276
- Barth, U. V. (2004). Basic density-functional theory—an overview. *Physica Scripta*,

- 2004 (T109), 9. (<https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.109a00009>)
- Blöchl, P. E. (1994, Dec). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50, 17953–17979. (doi:10.1103/PhysRevB.50.17953)
- Born, M., y Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. doi: 10.1002/andp.19273892002
- Bunge, M. (2000). *La investigación científica: su estrategia y su filosofía*. Siglo XXI.
- Cococcioni, M., y de Gironcoli, S. (2005, Jan). Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71, 035105. doi: 10.1103/PhysRevB.71.035105
- El Badraoui, A., Dahbi, S., Tahiri, N., El Bounagui, O., y Ez-Zahraouy, H. (2023). A dft study of electronic structure and optical properties of the pure, doped and co-doped  $\text{CaZrO}_3$  perovskite for photovoltaic applications. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 60, 712–718. Descargado de <https://doi.org/10.1007/s43207-023-00297-2> doi: 10.1007/s43207-023-00297-2
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioprietà dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607.
- Fletcher, R. (2000). Practical methods of optimization. *John Wiley & Sons*, 2, 470.
- Fock, V. (1930, 01 de Jan). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126–148. doi: 10.1007/BF01340294
- Galuskin, E. V., Gazeev, V. M., Armbruster, T., Zadov, A. E., Galuskina, I. O., Pertsev, N. N., ... Winiarski, A. (2008). Lakargiite  $\text{CaZrO}_3$ : A new mineral of the perovskite group from the north caucasus, kabardino-balkaria, russia. *American Mineralogist*, 93(11-12), 1903-1910. doi: doi:10.2138/am.2008.2900
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. (doi:10.1088/1361-648x/aa8f79)
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch, R. M. (2009, sep). QUANTUM ESPRESSO:

- a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. (doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502)
- Hamann, D. R., Schlüter, M., y Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494-1497. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. (doi:10.1017/S0305004100011919)
- Herring, C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169-1177. doi: 10.1103/PhysRev.57.1169
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694-6709. (<https://doi.org/10.1021/jp000114x>)
- Himmetoglu, B., Floris, A., de Gironcoli, S., y Cococcioni, M. (2014). Hubbard-corrected dft energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(1), 14-49. doi: 10.1002/qua.24521
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, Nov). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136, B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- Hou, Z. (2008). Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic  $\text{CaZrO}_3$ . *Physica B-condensed Matter*, 403, 2624-2628. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.025>)
- Hubbard, J., y Flowers, B. H. (1963). Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365), 238-257. doi: 10.1098/rspa.1963.0204
- Islam, M. S., Davies, R. A., y Gale, J. D. (2001). Proton migration and defect interactions in the  $\text{CaZrO}_3$  orthorhombic perovskite: A quantum mechanical study. *Chemistry of Materials*, 13(6), 2049–2055. Descargado de <https://doi.org/10.1021/cm010005a> doi: 10.1021/cm010005a
- Jordan, D. R. (2017). *Magnetismo e histéresis en estructuras a bajas escalas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante*. Universidad Nacional de Ingeniería.

- King-Smith, R. D., y Vanderbilt, D. (1993, Jan). Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, *47*, 1651–1654. doi: 10.1103/PhysRevB.47.1651
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965, Nov). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, *140*, A1133-A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Koopmans, H. J. A., Velde, G. M. H. V. D., y Gellings, P. J. (1983). Powder neutron diffraction study of the perovskites  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ . *Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, *39*(10), 1323-1325. (<https://doi.org/10.1107/S0108270183008392>)
- Lavado, C. (2022). *Dopado de perovskitas laminares con iones magnéticos para el desarrollo de materiales multiferroicos* (Tesis Doctoral no publicada). UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA.
- Lee, J. D. (1971). Fundamentos da química inorgânica. (*da USP*). E. Blucher.
- Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., y Zaanen, J. (1995, Aug). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, *52*, R5467–R5470. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
- Lines, M. E., y Glass, A. M. (2001). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: Clarendon Press.
- Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., ... Ramesh, R. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*(43), 434220. doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434220
- Mazzo, T. M., Pinatti, I. M., Macario, L. R., Avansi, W., Moreira, M. L., Rosa, I. L. V., ... Longo, E. (2014). Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations. *Journal of Alloys and Compounds*(585), 154-162. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.174>)
- Mendez-González, Y., Pentón-Madrigal, A., Peláiz-Barranco, A., Figueroa, S. J. A., Oliveira, L. A. S. D., y Concepción-Rosabal, B. (2014). Local-site cation ordering of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in doped  $\text{PbTiO}_3$ . *Physica B: Condensed Matter*(434), 171-176.

(<https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.11.035>)

- Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976, Jun). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, *13*, 5188–5192. (doi:10.1103/PhysRevB.13.5188)
- Palneedi, H., Annapureddy, V., Priya, S., Ryu, J., Jungho, y Hu. (2016). Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications. *Actuators*, *5*(1), 9. (<https://doi.org/10.3390/act5010009>)
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996, Oct). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, *77*, 3865–3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew, J. P., Burke, K., y Wang, Y. (1996, Dec). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, *54*, 16533–16539. doi: 10.1103/PhysRevB.54.16533
- Perdew, J. P., y Yue, W. (1986, Jun). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, *33*, 8800–8802. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800
- Ramírez-Martín, C., Figueredo-Amaya, D., Mesa-Chaparro, J., y Rios-Rojas, A. M. (2020). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. *Aibi revista de investigación, administración e ingeniería*, *8*(S1), 307-314. doi: 10.15649/2346030X.2474
- Resta, R. (1992). Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, *136*(1), 51-55. doi: 10.1080/00150199208016065
- Ross, N. L., y Chaplin, T. D. (2003). Compressibility of  $\text{CaZrO}_3$  perovskite: Comparison with  $\text{CaO}$ -oxide perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, *172*(1), 123–126. Descargado de [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00166-4) doi: 10.1016/S0022-4596(02)00166-4
- Sampieri, R. (2018). *Metodología de la investigación: Las rutas cuantitativa, cualitativa y mixta*. McGraw-Hill Education.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, *28*(6), 1049-1070. doi: 10.1103/PhysRev.28.1049
- Slater, J. C. (1930, Jan). Note on hartree's method. *Phys. Rev.*, *35*, 210–211. doi:

10.1103/PhysRev.35.210.2

- Solovyev, I. V., Dederichs, P. H., y Anisimov, V. I. (1994, Dec). Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in rb. *Phys. Rev. B*, *50*, 16861–16871. doi: 10.1103/PhysRevB.50.16861
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *23*(5), 542–548. (doi:10.1017/S0305004100011683)
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, *41*(11), 7892-7895. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892
- Vanderbilt, D., y King-Smith, R. D. (1993, Aug). Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, *48*, 4442–4455. (doi:10.1103/PhysRevB.48.4442)
- Woodruff, T. O. (1957). The orthogonalized plane-wave method. *Elsevier*, *4*, 367-411. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60156-3

# ANEXOS

Matríz de consistencia

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS DEL ZIRCONATO DE CALCIO (CaZrO<sub>3</sub>) DOPADO,  
USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)**

Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología
<p><b>General:</b> ¿Es posible utilizar la teoría de DFT para explicar las variaciones de las propiedades electrónicas y magnéticas del CaZrO<sub>3</sub> dopado mediante la sustitución del Ca con elementos de tierras raras? <b>Específicos:</b></p> <p>a) ¿Cuál es el efecto que produce la presencia de iones de europio (Eu) introducida como dopante del CaZrO<sub>3</sub> sobre las propiedades electrónicas y magnéticas?</p> <p>b) ¿Cuál es el efecto que produce la presencia de iones de samario (Sm) introducida como dopante del CaZrO<sub>3</sub> sobre las propiedades electrónicas y magnéticas?</p>	<p><b>General:</b> Explicar las variaciones en las propiedades electrónicas y magnéticas del zirconato de calcio (CaZrO<sub>3</sub>) dopado mediante la sustitución del Ca con elementos de tierras raras (Eu y Sm), usando la Teoría de la Funcional de Densidad.</p> <p><b>Específicos:</b></p> <p>a) Investigar el efecto de la presencia de iones de europio (Eu) como dopante en la estructura cristalina del CaZrO<sub>3</sub> sobre sus propiedades electrónicas y magnéticas.</p> <p>b) Determinar el impacto de la introducción de iones de samario (Sm) en la estructura cristalina del CaZrO<sub>3</sub> en relación con sus propiedades electrónicas y magnéticas.</p>	<p><b>General:</b> La teoría del DFT permite describir y predecir con precisión las variaciones en las propiedades electrónicas y magnéticas del CaZrO<sub>3</sub> dopado, al evidenciar cambios en la brecha de energía, la polarización eléctrica y la magnetización debido a la presencia de Eu y Sm.</p> <p><b>Específicos:</b></p> <p>a) La incorporación de Eu en sustitución de Ca en el CaZrO<sub>3</sub> altera la simetría cristalina, reduce la brecha de energía, refuerza la ferroelectricidad e induce propiedades magnéticas por la presencia de electrones 4<i>f</i> del Eu.</p> <p>b) La presencia de Sm en el CaZrO<sub>3</sub> modifica la simetría cristalina, reduce la brecha de energía, incrementa ligeramente la ferroelectricidad e induce propiedades magnéticas debido a electrones 4<i>f</i> del Sm.</p>	<p><b>Tipo y nivel de investigación:</b> Básica / explicativa-analítica</p> <p><b>Unidad de análisis</b> Supercelda constituida por 20 átomos (4 átomos de Zr, 4 átomos de Ca y 12 átomos de O).</p> <p><b>Metodología computacional:</b> Relajar el sistema utilizando usando la aproximación BFGS. Determinar el parámetro de Hubbard para el Zr, Eu y Sm. Realizar la solución scf y determinar la magnetización, la estructura de bandas, la DOS, LDOS, PDOS y la polarización eléctrica para el CaZrO<sub>3</sub> puro. Incluir iones de tierras raras dentro de la estructura cristalina pura del CaZrO<sub>3</sub>, optimizar la estructura cristalina y determinar todas las propiedades electrónicas del sistema dopado.</p>



## Scripts de entrada de Quantum ESPRESSO

La suite Quantum ESPRESSO emplea archivos de texto plano para gestionar diversos aspectos de la simulación. A continuación, se presentan los archivos de entrada utilizados en cada uno de los pasos realizados en este estudio, junto con fragmentos relevantes de los archivos de salida generados. Para ilustrar este proceso, se utilizará el caso del  $\text{CaZrO}_3$  como ejemplo.

El primer paso es realizar un cálculo autoconsistente, para lo cual el archivo de entrada es el siguiente:

```

&control
calculation = 'scf'
restart_mode = 'from_scratch',
nstep = 1000,
prefix='CaZrO3',
pseudo_dir = '/mnt/d/Simulación/Pseudo',
outdir='./out/'
/
&SYSTEM
ibrav = 14,
cellldm(1) = 10.562623413,
cellldm(2) = 1.44109491,
cellldm(3) = 1.03078987,
cellldm(4) = 0,
cellldm(5) = 0,
cellldm(6) = 0,
nat = 20,
ntyp = 3,
nspin = 2,
ecutwfc = 40.0,
ecutrho = 288.0,
input_dft = 'PBE'
occupations = 'smearing',
smearing='gaussian',
degauss = 0.01,
starting_magnetization(2)=0.5
/
&electrons
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.5,
conv_thr = 1.0d-8,
diagonalization = 'david'
/
ATOMIC_SPECIES
Ca 40.068 Ca.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
Zr 91.224 Zr.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
O 15.999 O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Zr 1.0000000000 0.0000000000 0.5000000000
Zr 1.0015678525 0.4999001010 0.4990126880
Zr 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000
Zr 0.5014001080 0.4999218846 0.9988570317
Ca 0.0139238817 0.2504921177 0.0509903482
Ca 0.9870982138 0.7506021270 0.9480062111
Ca 0.4875972583 0.2499056724 0.5509416619
Ca 0.5141870025 0.7499083046 0.4479816007
O 0.3046748142 0.0583311089 0.3013115920
O 0.1953391227 0.0584008533 0.8019934255
O 0.6109530735 0.2496206757 0.9557908341
O 0.8909640438 0.2498964014 0.4559542197
O 0.1981347830 0.4406788084 0.7996756093
O 0.3062375845 0.4415412917 0.3006933222
O 0.6973564825 0.5584790508 0.6970988345
O 0.8068857725 0.5577544864 0.1961824882
O 0.1108855878 0.7499055326 0.5425614160
O 0.3908195066 0.7496267899 0.0423452221
O 0.6959887104 0.9413402060 0.6978821558
O 0.8040376982 0.9414324592 0.1985321318

K_POINTS {automatic}
4 4 4 0 0 0

```

Para comenzar la simulación, es necesario ejecutar el programa *pw.x*, especificando el nombre del archivo de entrada y proporcionando un nombre para el archivo de salida, tal como se indica a continuación:

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/pw.x < scf.in > scf.out
```

El archivo de salida es considerablemente extenso, ya que documenta todas las iteraciones llevadas a cabo hasta lograr la convergencia. Aquí se presenta un extracto del archivo donde se detallan la energía de Fermi y la energía total del sistema alcanzadas al final del proceso.

```
the Fermi energy is    10.3487 ev
! total energy          =   -2265.96733008 Ry
total all-electron energy =   -36042.770341 Ry
estimated scf accuracy  <         5.9E-09 Ry
smearing contrib. (-TS) =     -0.00000000 Ry
internal energy E=F+TS  =   -2265.96733008 Ry
```

The total energy is  $F=E-TS$ . E is the sum of the following terms:

```
one-electron contribution =   -231.52156487 Ry
hartree contribution      =    210.78159059 Ry
xc contribution           =   -250.46300932 Ry
ewald contribution        =   -838.87323424 Ry
one-center paw contrib.   =  -1155.89111223 Ry
```

```
total magnetization      =     0.00 Bohr mag/cell
absolute magnetization    =     0.00 Bohr mag/cell
```

```
convergence has been achieved in 23 iterations
```

A continuación, se realiza el cálculo de la densidad de carga utilizando el siguiente archivo de entrada.

```

&inputpp
  prefix='CaZrO3',
  outdir='./out'
  filplot = 'CaZrO3.charge',
  plot_num= 0,
/
&plot
  nfile = 1
  iflag = 3
  output_format = 5
  fileout = 'rho_3D.xsf'
  e1(1) =1.0, e1(2)=0.0, e1(3) = 0.0,
  e2(1) =0.0, e2(2)=1.44109491, e2(3) = 0.0,
  e3(1) =0.0, e3(2)=0.0, e3(3) = 1.03078987,
  x0(1) =0.00, x0(2)=0.00, x0(3)=0.00,
  nx=200, ny=200, nz=200
/

```

El archivo de entrada mencionado anteriormente debe ser utilizado como parámetro para el programa *pp.x*. El archivo de salida generado, *CaZrO<sub>3</sub>.rho.dat*, está en un formato compatible con *pp.x*, permitiendo un segundo procesamiento para obtener el archivo *CaZrO<sub>3</sub>.plot.rho.xsf*. Este último formato es adecuado para ser visualizado con el programa Xcrysden, que se emplea para graficar la densidad de carga.

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/pp.x < rho.in > rho.out
```

El siguiente paso es calcular la densidad de estados para lo cual el archivo de entrada es el siguiente:

```

&control
calculation = 'nscf'
restart_mode = 'from_scratch',
nstep = 1000,
prefix='CaZrO3',
verbosity = "high"
pseudo_dir = '/mnt/d/Simulación/Pseudo',
outdir='./out/'
/
&SYSTEM
ibrav = 14,
cellldm(1) = 10.562623413,
cellldm(2) = 1.44109491,
cellldm(3) = 1.03078987,
cellldm(4) = 0,
cellldm(5) = 0,
cellldm(6) = 0,
nat = 20,
ntyp = 3,
nspin = 2,
ecutwfc = 40.0,
ecutrho = 288.0,
input_dft = 'PBE'
occupations = 'smearing',
smearing='gaussian',
degauss = 0.01,
starting_magnetization(2)=0.5
nband = 200
/
&electrons
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.5,
conv_thr = 1.0d-8,
diagonalization = 'david'
/
ATOMIC_SPECIES
Ca 40.068 Ca.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
Zr 91.224 Zr.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
O 15.999 O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Zr 1.0000000000 0.0000000000 0.5000000000
Zr 1.0015678525 0.4999001010 0.4990126880
Zr 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000
Zr 0.5014001080 0.4999218846 0.9988570317
Ca 0.0139238817 0.2504921177 0.0509903482
Ca 0.9870982138 0.7506021270 0.9480062111
Ca 0.4875972583 0.2499056724 0.5509416619
Ca 0.5141870025 0.7499083046 0.4479816007
O 0.3046748142 0.0583311089 0.3013115920
O 0.1953391227 0.0584008533 0.8019934255
O 0.6109530735 0.2496206757 0.9557908341
O 0.8909640438 0.2498964014 0.4559542197
O 0.1981347830 0.4406788084 0.7996756093
O 0.3062375845 0.4415412917 0.3006933222
O 0.6973564825 0.5584790508 0.6970988345
O 0.8068857725 0.5577544864 0.1961824882
O 0.1108855878 0.7499055326 0.5425614160
O 0.3908195066 0.7496267899 0.0423452221
O 0.6959887104 0.9413402060 0.6978821558
O 0.8040376982 0.9414324592 0.1985321318

```

K\_POINTS {crystal\_b}

9

0.00000	0.00000	0.00000	10
0.50000	0.00000	0.00000	10
0.50000	0.00000	0.50000	10
0.00000	0.00000	0.50000	10
0.00000	0.50000	0.50000	10
0.50000	0.50000	0.50000	10
0.50000	0.50000	0.00000	10
0.00000	0.00000	0.00000	10
0.50000	0.50000	0.50000	10

Este archivo debe ser utilizado como parámetro en el programa *pw.x*, especificando además un archivo de salida.

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/pw.x < nscf.in > nscf.out
```

A continuación, para extraer la información correspondiente a la densidad de estados total y parcial de cada elemento, se debe utilizar el programa *projwfc.x* con el siguiente archivo de entrada.

```
&PROJWFC
prefix = 'CaZrO3' ,
outdir = './out' ,
filpdos = 'CaZrO3' ,
degauss = 0.01 ,
DeltaE = 0.01 ,
Emin = -20 ,
Emax = 40 ,
kresolveddos=.false.
/
```

Luego ejecutamos *projwfc.x*

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/projwfc.x < pdos.in > pdos.out
```

Los archivos resultantes de este paso son procesados por un programa en Python, *suma* ([link unavailable](#)), para generar gráficas de densidad de estados. Un script de shell automatiza esta tarea y se puede encontrar en el apéndice de programas auxiliares. El siguiente paso consiste en calcular la estructura de bandas, utilizando el siguiente archivo de entrada.

El archivo anterior debe ser pasado como parámetro del programa *pw.x* del siguiente modo.

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/pw.x < bandas.in > bandas.out
```

Para extraer la información de las bandas, se utiliza el programa *bands.x*, utilizando como archivo de entrada el siguiente:

```
&bands
  prefix = 'CaZrO3'
  outdir='./out'
  filband = 'bands.dat'
  lsym=.true.,
/
```

Luego se ejecuta *bands.x*

```
/mnt/d/Puro$ /opt/qe-7.2/bin/bands.x < bandas.dat.in > bandas.dat.out
```

El paso anterior es el último paso del proceso de simulación.

## Programas auxiliares - Script

Este script permite automatizar la preparación de los archivos con los datos de densidad de estados total y parcial de cada orbital para cada uno de los elementos. Se muestra como ejemplo el script correspondiente al  $\text{CaZrO}_3$ .



```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
# Leer datos
datos1 = np.loadtxt("ldos(Ca)2(s).dat")
datos2 = np.loadtxt("ldos(Ca)3(p).dat")
datos3 = np.loadtxt("ldos(Zr)2(s).dat")
datos4 = np.loadtxt("ldos(Zr)4(p).dat")
datos5 = np.loadtxt("ldos(Zr)5(d).dat")
datos6 = np.loadtxt("ldos(O)1(s).dat")
datos7 = np.loadtxt("ldos(O)2(p).dat")
# Separar los datos en columnas
x1 = datos1[:, 0]
y1 = 20*datos1[:, 1]
z1 = 20*datos1[:, 2]
y2 = 20*datos2[:, 1]
z2 = 20*datos2[:, 2]
y3 = 10*datos3[:, 1]
z3 = 10*datos3[:, 2]
y4 = 10*datos4[:, 1]
z4 = 10*datos4[:, 2]
y5 = 4*datos5[:, 1]
z5 = 4*datos5[:, 2]
y6 = 10*datos6[:, 1]
z6 = 10*datos6[:, 2]
y7 = 5*datos7[:, 1]
z7 = 5*datos7[:, 2]
x=x1
niveles = (np.linspace(0, 1, 20))**3
# Crear la figura y los ejes
fig, axs = plt.subplots(2, 2, figsize=(15, 15))
# Configuración común para todos los subgráficos
def configurar_ejes(ax):
    ax.axvline(x=0, color='black', linewidth=0.6)
    ax.axhline(y=0, color='black', linewidth=0.6)
    ax.set_xlabel('$E-E_F$ (eV)')
    ax.set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
    ax.minorticks_on()
    ax.tick_params(axis='both', which='both', direction='in', length=4, width=1, colors='black',
        #ax.grid(True, which='both', linestyle='--', linewidth=0.5, color='gray', alpha=0.3)
#calcio
axs[0,0].plot(x,y1, color='red', label='s', linewidth=0.8)
axs[0,0].plot(x,-z1, color='red', linewidth=0.8)
axs[0,0].plot(x,y2, color='blue', label='p', linewidth=0.8)
axs[0,0].plot(x,-z2, color='blue', linewidth=0.8)
axs[0,0].axvline(x=0, color='black',linewidth = 1.5)
axs[0,0].set_xlim([-6,5])
axs[0,0].set_ylim([-1.5,1.5])
axs[0, 0].set_xlabel('$E-E_F$ (eV)')
axs[0, 0].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[0,0].legend(loc='upper left', frameon=False, fontsize=20, ncol=2)
axs[0,0].axhline(y=0, color='black',linewidth = 0.6)
axs[0, 0].annotate('$\mathbf{Ca}$', xy=(0.9, 0.9), xycoords='axes fraction', fontsize=20, color=
#zirconio
axs[0,1].plot(x,y3, color='red', label='s', linewidth=0.8)
axs[0,1].plot(x,-z3, color='red', linewidth=0.8)
axs[0,1].plot(x,y4, color='blue', label='p', linewidth=0.8)
axs[0,1].plot(x,-z4, color='blue', linewidth=0.8)
axs[0,1].plot(x,y5, color='orange', label='d', linewidth=0.8)
axs[0,1].plot(x,-z5, color='orange', linewidth=0.8)
axs[0,1].axvline(x=0, color='black',linewidth = 1.5)

```

```

axs[0,1].set_xlim([-6,5])
axs[0,1].set_ylim([-8,9])
axs[0,1].set_xlabel('$E-E_F$ (eV)')
axs[0,1].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[0,1].legend(loc='upper left', frameon=False, fontsize=20, ncol=2)
axs[0,1].axhline(y=0, color='black',linewidth = 0.6)
axs[0,1].annotate('$\mathbf{Zr}$', xy=(0.9, 0.9), xycoords='axes fraction', fontsize=20, color=
#oxigeno
axs[1,0].plot(x,y6, color='red', label='s', linewidth=0.8)
axs[1,0].plot(x,-z6, color='red', linewidth=0.8)
axs[1,0].plot(x,y7, color='blue', label='p', linewidth=0.8)
axs[1,0].plot(x,-z7, color='blue',linewidth=0.8)
axs[1,0].axvline(x=0, color='black',linewidth = 1.5)
axs[1,0].set_xlim([-6,5])
axs[1,0].set_ylim([-9,10])
axs[1,0].set_xlabel('$E-E_F$ (eV)')
axs[1,0].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[1,0].legend(loc='upper left', frameon=False, fontsize=20, ncol=2)
axs[1,0].axhline(y=0, color='black',linewidth = 0.6)
axs[1,0].annotate('$\mathbf{O}$', xy=(0.9, 0.9), xycoords='axes fraction', fontsize=20, color=
#total
axs[1,1].plot(x,y1+y2, color='lime', label='Ca', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,-(z1+z2), color='lime', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,y3+y4+y5, color='deeppink', label='Zr', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,-(z3+z4+z5), color='deeppink', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,y6+y7, color='blue', label='O', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,-(z6+z7), color='blue', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,y1+y2+y3+y4+y5+y6+y7, color='black', label='DOS', linewidth=0.8)
axs[1,1].plot(x,-(z1+z2+z3+z4+z5+z6+z7), color='black', linewidth=0.8)
axs[1,1].axvline(x=0, color='black',linewidth = 0.6)
axs[1,1].axhline(y=0, color='black',linewidth = 0.6)
axs[1,1].set_xlim([-6,5])
axs[1,1].set_ylim([-12,15])
axs[1,1].set_xlabel('$E-E_F$ (eV)')
axs[1,1].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[1,1].legend(loc='upper left', frameon=False, fontsize=20, ncol=2)
#titulos
axs[0,0].title.set_text('$a$')
axs[0,1].title.set_text('$b$')
axs[1,0].title.set_text('$c$')
axs[1,1].title.set_text('$d$')
plt.savefig("LdosCaZrO3.pdf", format='pdf')
# Mostrar gráfico
plt.show()

```

Título: "Script para la Densidad de Carga"

Este script permite automatizar la preparación de los archivos con los datos de la densidad carga del zirconato de calcio.

```
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.axes_grid1 import make_axes_locatable
import numpy as np
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 20})

# Leer datos
datosxz = np.loadtxt("rho_xz.dat")
datosyz = np.loadtxt("rho_yz.dat")

# Separar los datos en columnas
x1 = datosxz[:, 0]
y1 = datosxz[:, 1]
z1 = datosxz[:, 2]
x2 = datosyz[:, 0]
y2 = datosyz[:, 1]
z2 = datosyz[:, 2]

niveles = (np.linspace(0, 1, 20)) ** 3
fig = plt.figure(figsize=(15, 10))

ax1 = fig.add_subplot(121)
ax1.set_aspect('equal')
im1 = ax1.tricontourf(x1, y1, z1, cmap="gist_rainbow")
ax1.tricontour(x1, y1, z1, levels=niveles, linewidths=0.5)
ax1.set_title('(a)', size=26)
ax1.set_xlabel='x (bohr)', ylabel='z (bohr)'
ax1.text(5, 10, 'Ca', size=22, ha='center', va='center', color='white')

divider = make_axes_locatable(ax1)
cax1 = divider.append_axes('right', size='5%', pad=0.05)
fig.colorbar(im1, cax=cax1, orientation='vertical')

ax2 = fig.add_subplot(122)
im2 = ax2.tricontourf(x2, y2, z2, cmap="gist_rainbow")
ax2.set_aspect('equal')
ax2.tricontour(x2, y2, z2, levels=niveles, linewidths=0.5)
ax2.set_title('(b)', size=26)
ax2.set_xlabel='y (bohr)', ylabel='z (bohr)'
ax2.text(5, 10, 'Zr', size=22, ha='center', va='center', color='white')

divider = make_axes_locatable(ax2)
cax2 = divider.append_axes('right', size='5%', pad=0.05)
fig.colorbar(im2, cax=cax2, orientation='vertical')

plt.subplots_adjust(wspace=0.4)

plt.savefig("carga.pdf", format="pdf", bbox_inches='tight')

plt.show()
```

Título: "Script para la Estructura de bandas de energía."

Programa escrito en el lenguaje de programación gnuplot, utilizado para graficar la estructura de bandas de energía.

```
set encoding iso_8859_15
set terminal postscript landscape enhanced solid color "Times-Roman, 26"
set output "bands.ps"
#
set size 1.0, 1.0
set bmargin 2

set key off

dim1=-5
dim2=-dim1

e_fermi=10.3487

xx=0.5000
xm=0.9851
xg=1.4851
xz=1.8320
xr=2.3320
xa=2.8171
xmax=3.4257

set xrange [0:xmax]
set yrange [dim1:dim2]
set arrow from xx,dim1 to xx,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from xm,dim1 to xm,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from xg,dim1 to xg,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from xz,dim1 to xz,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from xr,dim1 to xr,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from xa,dim1 to xa,dim2 nohead lw 2 back
set arrow from 0,0 to xmax,0 nohead lw 2 lc rgb "red" back
set ylabel "Energy (eV)"

unset xtics
set border lw 2
lpos=dim1-0.4
set label "{/Symbol G}" at 0.,lpos center
set label "X" at xx,lpos center
set label "U" at xm,lpos center
set label "Z" at xg,lpos center
set label "T" at xz,lpos center
set label "R" at xr,lpos center
set label "S" at xa,lpos center
set label "{/Symbol G}" at xmax,lpos center
set label "{/Times-Italic E_{F}}" at xmax+0.2,0 center

plot "bands.dat.gnu" u 1:($2-e_fermi) w l lw 3 lc rgb "blue"

!ps2pdf bands.ps bands.pdf
!rm bands.ps
```