

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



TESIS

**ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS
PROPIEDADES MULTIFERROICAS DE
LA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3)**

PRESENTADO POR:

Bach. LEOCADIO CONCEPCION
HUAMANI ASLLA

**PARA OPTAR AL TÍTULO
PROFESIONAL DE FÍSICO**

ASESOR:

Dr. DOMINGO WALTER KEHUARUCHO
CÁRDENAS

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/tesis titulada: ANÁLISIS
TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS
DE LA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO₃)

Presentado por: Leocadio Concepción Huamani Aslla DNI N° 74435413
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 2 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, 17 de Junio de 2025

[Firma]
.....
Firma

Post firma DOMINGO W. KELLUARUCHO CARDENAS.

Nro. de DNI 23884606

ORCID del Asesor 0000-0002-1009-1618

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: oid: 27259:467479117

Leocadio Concepción Huamani Aslla

ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS DE LA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO₃).pdf

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:467479117

143 Páginas

Fecha de entrega

16 jun 2025, 9:23 a.m. GMT-5

37.934 Palabras

Fecha de descarga

16 jun 2025, 9:41 a.m. GMT-5

195.279 Caracteres

Nombre de archivo

Tesis_Leo.pdf

Tamaño de archivo

11.9 MB


D. WALTER KEHUARUATO C.
ASESOR.

9% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Texto mencionado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 20 palabras)

Fuentes principales

- 1%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 9%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

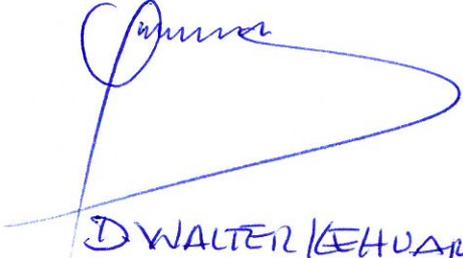
Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
261 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.



D. WALTER KEHUAMATO C.
ASESOR

*A mi madre Irma Aslla, mi esposa Alicia y mi hija Alíz
Valeria, mi madrina Bertha Gonzales y mis hermanos
son mi mayor fortaleza.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi madre, Irma Aslla, por su amor incondicional, apoyo constante y sabias palabras a lo largo de todo este proceso. Su fe en mí han sido una fuente de fortaleza y motivación en todas las etapas de mi vida.

A mi asesor, Dr. Domingo W. Kehuarucho, por su aceptación, y su apoyo constante durante mi formación profesional y el desarrollo de esta investigación.

A mi co-asesor, Dr. Abraham P. Aslla, le agradezco profundamente por su orientación experta y su apoyo constante durante esta investigación. Su conocimiento y dedicación han sido cruciales para el éxito de este proyecto.

A mi madrina, Bertha C. Gonzales, le debo un profundo agradecimiento por su apoyo y orientación, que han sido fundamentales en mi desarrollo personal y académico.

Mi esposa, Alicia, y mi hija, Aliz Valeria, merecen un agradecimiento especial por su paciencia, comprensión y amor incondicional. Ellas han sido mi mayor inspiración y la razón de mi perseverancia.

A mis hermanos y amigos, les agradezco por estar siempre a mi lado, brindándome apoyo y aliento en los momentos más difíciles.

A la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba, que por medio del proyecto de investigación "Propiedades Electrónicas de Sistemas Ferróeléctricos modificados" me ha permitido dedicar el tiempo necesario para concretar esta aventura científica.

Mi agradecimiento a todos, con quienes he compartido durante mi formación profesional, y en el desarrollo del presente trabajo, compartiendo experiencias, aprendizajes, momentos de diversión y mucho más.

Resumen

En el presente trabajo se investigaron las propiedades multiferroicas de la ferrita de bismuto BiFeO_3 puro y modificado, con estructura perovskita (ABO_3). El estudio incluyó diferentes configuraciones antiferromagnéticas (AFM), específicamente los tipos A y G, los cuales difieren en la orientación de los espines electrónicos de los átomos de hierro en la estructura cristalina. Los compuestos modificados analizados fueron $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ con AFM-A y $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ con AFM-G, resultantes de sustituir en el BiFeO_3 un átomo de Bi^{3+} por uno de Nd^{3+} , representando una concentración de $x = 0.166$. Los cálculos se realizaron usando la teoría del DFT implementado en el software Quantum Espresso, usando pseudopotenciales ultrasuaves para las energías de intercambio y correlación, la optimización de las estructuras cristalinas se realizó usando la aproximación BFGS, se incluyó el parámetro de Hubbard de 2.43 eV para electrones d del hierro y 4.6 eV para los electrones f del neodimio. Se estudiaron las propiedades electrónicas y magnéticas utilizando la estructura de bandas y la densidad de estados, que son calculados usando los resultados de las funciones de onda y niveles de energía de Kohn-Sham. La teoría de King-Smith y Vanderbilt se utilizó para determinar la polarización eléctrica espontánea, confirmando la naturaleza ferroeléctrica de los compuestos estudiados. Además, la magnetización total, obtenida en cálculos auto-consistentes, se usó para evaluar la respuesta magnética (antiferromagnético y ferrimagnético). Los resultados muestran que la sustitución de Nd^{3+} en lugar de Bi^{3+} mantiene las propiedades ferroeléctricas del sistema dopado, haciéndolas aun mas intensas que en la BiFeO_3 AFM-A y G puro. Por lo tanto el dopaje permite la coexistencia de comportamientos dieléctrico, ferroeléctrico y ferromagnético en el sistema modificado, siendo las respuestas magnéticas asociadas principalmente a los electrones $4f$ del Nd^{3+} . Además, se observó que las distorsiones octaédricas FeO_6 sufren variaciones debido a la presencia del Nd^{3+} . Estos hallazgos abren nuevas perspectivas para el diseño y análisis de materiales multifuncionales y sus aplicaciones en la industria electrónica.

Palabras clave: Materiales ferroeléctricos, Multiferroicos, Ferrita de bismuto, Arreglos antiferromagnéticos, Teoría de la funcional de densidad, Polarización eléctrica espontánea.

Abstract

In the present work, the multiferroic properties of bismuth ferrite BiFeO_3 pure and modified, with perovskite (ABO_3) structure, were investigated. The study include different antiferromagnetic (AFM) configurations, specifically types A and G, which differ in the orientation of the electronic spins of the iron atoms in the crystal structure. The modified compounds are $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ with AFM-A and $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ with AFM-G, resulting from substituting a Bi^{3+} atom for an Nd atom in the BiFeO_3 , representing a concentration of $x = 0.166$. The study were performed using DFT theory implemented in Quantum Espresso software, using ultrasoft pseudopotentials for the exchange and correlation energy, optimization of the crystal structures were performed using the BFGS approximation, the Hubbard parameter of 2.43 eV for d electrons of iron and 4.6 eV for f electrons of neodymium were included. Electronic and magnetic properties were studied using the band structure and density of states, which are calculated using the Kohn-Sham wave functions and energy levels. King-Smith and Vanderbilt theory were used to determine the spontaneous electric polarization, confirming the ferroelectric nature of the studied compounds. In addition, the total magnetization, obtained in self-consistent calculations, was used to evaluate the magnetic response (antiferromagnetic and ferrimagnetic). The results show that the substitution of Nd^{3+} instead of Bi^{3+}) maintains the ferroelectric properties of the doped system, more intense than in the pure BiFeO_3 AFM-A and G. Therefore the doping allow the coexistence of dielectric, ferroelectric and ferromagnetic behaviors in the modified system, being the magnetic responses mainly associated to the $4f$ electrons of the Nd^{3+} AFM-A). In addition, the FeO_6 octahedral distortions were observed variations due to the presence of NdNd^{3+} . These results open new perspectives for the design and analysis of multifunctional materials and their applications in the electronic industry.

Keywords: Ferroelectric materials, Multiferroics, Bismuth ferrite, Antiferromagnetic arrays, Density functional theory, Spontaneous electrical polarization.

Indice

INTRODUCCION	1
1. ASPECTOS GENERALES	4
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. Antecedentes	6
1.3.1. Antecedentes internacionales	6
1.3.2. Antecedentes nacionales	7
1.4. Justificación de la investigación	7
1.5. Objetivos de la investigación	8
1.5.1. Objetivo General	8
1.5.2. Objetivos Específicos	8
1.6. Hipótesis	9

1.6.1.	Hipótesis General	9
1.6.2.	Hipótesis Específica	9
2.	MARCO TEÓRICO	10
2.1.	Materiales multiferróicos	10
2.1.1.	Ferroelectricidad	13
2.1.2.	Ferromagnetismo	15
2.1.3.	Antiferromagnetismo	18
2.2.	Ferrita de bismuto	19
2.2.1.	Estructura cristalina	20
2.2.2.	Transiciones de fase	21
2.2.3.	Aplicaciones	22
2.3.	Hamiltoniano de un sistema cristalino	24
2.4.	Aproximación de Born-Oppenheimer	25
2.5.	Teoría de la Funcional de Densidad (DFT)	26
2.5.1.	Teoremas de Hohenberg y Kohn	27
2.5.2.	Ecuaciones de Kohn-Sham	28
2.5.3.	Aproximación para el espín electrónico	30
2.5.4.	Funcional de intercambio y correlación	31
2.6.	Potencial de Hubbard (U)	33
2.7.	Teoría moderna de la polarización eléctrica	35

2.7.1.	Teoría DFPT para la polarización eléctrica	37
2.7.2.	Polarización y fase de Berry	41
3.	METODOLOGÍA	45
3.1.	Ámbito de estudio	45
3.2.	Tipo y nivel de investigación	46
3.2.1.	Tipo de investigación	46
3.2.2.	Nivel de investigación	46
3.3.	Unidad de análisis	47
3.4.	Método computacional	47
3.4.1.	Flujo de trabajo computacional	50
3.4.2.	Herramientas de análisis y visualización	52
3.4.3.	Procesamiento e interpretación de resultados	52
3.4.4.	Diagrama método autoconsistente	53
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1.	BiFeO ₃	55
4.1.1.	Parámetros estructurales	55
4.1.2.	Estructura de bandas	59
4.1.3.	DOS y LDOS	61
4.1.4.	Polarización eléctrica	69

4.1.5. Densidad de carga	70
4.2. $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$	73
4.2.1. Parámetros estructurales	73
4.2.2. Estructura de bandas	75
4.2.3. DOS y LPOS	79
4.2.4. Polarización eléctrica	91
4.2.5. Densidad de carga	92
CONCLUSIONES	96
RECOMENDACIONES	98
BIBLIOGRAFIA	99
ANEXOS	110
Matriz de Consistencia	130

Índice de figuras

2.1.	Representación esquemática de las propiedades multiferróicas.	12
2.2.	Curva de histerésis ferroeléctrica típica P-E	15
2.3.	Tipos de arreglos antiferromagnéticos.	19
2.4.	Celda unitaria de la BiFeO_3 con estructura hexagonal y ortorrómbica. .	21
3.1.	Arreglos antiferromagnéticos de la BiFeO_3 puro.	49
3.2.	Diagrama del proceso de cálculo de campo autoconsistente.	54
4.1.	Estructura cristalina y proceso de optimización de la estructura cristalina de la BiFeO_3 AFM-A.	56
4.2.	Ajuste de los parámetros de red de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.	57
4.3.	Estructura de bandas de energía de la BiFeO_3 AFM-A y G puro. . . .	60
4.4.	DOS y LDOS de la BiFeO_3 AFM-A puro.	63
4.5.	DOS y LDOS de la BiFeO_3 AFM-G puro.	67
4.6.	Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-A puro.	71
4.7.	Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-G puro.	72
4.8.	Estructura cristalina de la BiFeO_3 AFM-G puro y modificado.	74

4.9.	Estructura de bandas de la BiFeO_3 AFM-A modificado.	77
4.10.	Estructura de bandas de la BiFeO_3 AFM-G modificado.	78
4.11.	LDOS de la BiFeO_3 AFM-A modificado.	81
4.12.	DOS de la BiFeO_3 AFM-A puro y modificado.	84
4.13.	LDOS de la BiFeO_3 AFM-G modificado.	87
4.14.	DOS de la BiFeO_3 AFM-G puro y modificado.	90
4.15.	Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-A puro y modificado.	93
4.16.	Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-G puro y modificado.	95

Lista de abreviaturas

ABO ₃	Estructura perovskita
AFM-A, G	Arreglo antiferromagnético tipo A o G
BFGS	Aproximación de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano
BiFeO ₃	Ferrita de bismuto
DFPT	Teoría de la Funcional de Densidad perturbada
DFT	Teoría de la Funcional de Densidad
DFT+U	Teoría de la Funcional de Densidad + Potencial de Hubbard
DOS	Densidad de estados
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
LDA	Aproximación de densidad local
LDOS	Densidad de estados locales
LSDA	Aproximación de densidad local de espín
PBE	Aproximación de Perdew-Burke-Erzenhof
PDOS	Densidad de estados proyectados
PZT	Titanato de Circonato de Plomo
U	Potencial de Hubbard

Índice de cuadros

4.1. Parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.	58
4.2. Brecha de energía calculados de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.	61
4.3. Polarización eléctrica de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.	70
4.4. Parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado.	75
4.4. Brecha de energía de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado.	79
4.6. Polarización eléctrica de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado.	92

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad en la sal de Rochelle durante la década de 1920 (Valasek, 1921) fueron realizados muchos estudios. Sin embargo, recién con el descubrimiento del titanato de bario BaTiO_3 en la década de 1940 (Wainer y Salomon, 1943) con una estructura cristalina simple llamada perovskita, los estudios de la ferroelectricidad ganaron importancia en la comunidad científica, debido a las múltiples aplicaciones de los materiales ferroeléctricos en la industria de los dispositivos electrónicos, ópticos y mecánicos. Los avances en los estudios teóricos fueron impulsados desde los años 1990, con el desarrollo de las teorías de los primeros principios (Ab-initio) que permitieron comprender la naturaleza de la ferroelectricidad desde la composición atómica describiendo con bastante exactitud el comportamiento de los electrones en los materiales. Dando lugar a la expansión de la industria de los semiconductores, impulsada por la demanda de materiales con alta constante dieléctrica necesarios por ejemplo en las memorias no volátiles.

Las teorías de primeros principios están basadas en los fundamentos de la Mecánica Cuántica, siendo uno de los más importantes la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), que permite comprender la ferroelectricidad calculando las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales, como es el caso de los óxidos del tipo ABO_3 (Boyer, Cohen, Krakauer, y Smith, 1990; Cohen y Krakauer, 1990). Los avances en los estudios teóricos fueron más significativas en las últimas dos décadas con el desarrollo de nuevos softwares con algoritmos más eficientes y a su vez el desarrollo de computadoras cada vez con mejores capacidades de procesamiento y almacenamiento. Siendo la polarización eléctrica un parámetro de orden que describe la ferroelectricidad, esta es la propuesta de King-Smith y Vanderbilt de la teoría moderna de la polarización eléctrica en los materiales cristalinos aislantes (King-Smith y Vanderbilt, 1993; Vanderbilt y King-Smith, 1993) que permitió determinar la polarización espontánea, considerando como punto de

partida la propuesta de Resta (Resta, 1992), y expresando la polarización espontánea macroscópica en términos de las fases de Berry (Berry, 1984) de las funciones de onda electrónicas, calculadas a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham en la teoría de la DFT.

Dentro de los materiales inteligentes (smart) que adecúan sus respuestas a los efectos de agentes externos, se encuentran materiales que poseen dos o mas propiedades acopladas en la misma fase, estos materiales se conocen como materiales multifuncionales, los cuales han ganado una gran atención de la comunidad científica, por las múltiples posibilidades de aplicaciones tecnológicas, permitiendo reducir el número y las dimensiones de los dispositivos electrónicos, disminuyendo de ese modo el consumo de energía (Ferreira, Nóvoa, y Marques, 2016). En el presente estudio, nuestro interés se centra en materiales que tienen dos o mas propiedades ferróicas (ferroelectricidad, ferro/ferrimagnéticas o ferroelásticas) en la misma fase, conocidos como materiales multiferróicos (Schmid, 1994) que permiten controlar por ejemplo propiedades ferroeléctricas usando campos magnéticos o controlar propiedades magnéticas por medio de campos eléctricos (Eerenstein, Mathur, y Scott, 2006a; Ma, Hu, Li, y Nan, 2011). El titanato de bario (BaTiO_3) puro es un excelente material ferroeléctrico, pero no presenta propiedades magnéticas, como en el caso de la ferrita de Bismuto (BiFeO_3), que presenta a la vez propiedades ferroeléctricas y magnéticas debido a la presencia de átomos de hierro con orbitales d parcialmente llenos. En este contexto, para describir las respuestas magnéticas dentro de la teoría de la DFT, ésta fue reformulada considerando el spin electrónico dentro del hamiltoniano de energía total (Barth y Hedin, 1972; Gunnarsson y Lundqvist, 1976; Richter, 2001). La presencia de orbitales d parcialmente llenos en la BiFeO_3 y la presencia de orbitales f parcialmente llenos en los elementos de tierras raras representa un problema de electrones fuertemente correlacionados en la teoría de la DFT, conocido como el fenómeno de "*transición metal-aislante de Mott*" (Mott, 1949), descrito por el modelo de Hubbard (Hubbard y Flowers, 1963), siendo necesario considerar la interacción de coulomb entre electrones d o f . Este último problema hizo posible la extensión de la teoría de la DFT a la teoría de la DFT+U (Anisimov, Zaanen, y Andersen, 1991).

El objetivo de la tesis es estudiar las propiedades electrónicas de la ferrita de bismuto con una estructura perovskita (ABO_3), en estado puro y modificado con elementos de tierras-raras, con el fin de comprender la naturaleza de la estructura cristalina, la respuesta ferroeléctrica dentro de la teoría moderna de la polarización eléctrica, y las respuestas magnéticas, así como las variaciones que presentan estas propiedades bajo la presencia de impurezas por sustitución del bismuto con tierras raras.

La habilidad de comprender y controlar los materiales multiferróicos, puede resultar en nuevas e importantes aplicaciones, como sensores, actuadores, sistemas de almacenamiento de datos, por ejemplo en la Espintrónica de baja potencia (del inglés, *low-power spintronics*) (Fusil, Garcia, Barthélémy, y Bibes, 2014; Marrows, Chapon, y Langridge, 2009), donde el control del magnetismo usando campos eléctricos de pequeña intensidad es una prioridad para el desarrollo de los dispositivos. Los materiales multiferróicos, se pueden usar para controlar el magnetismo en los materiales ferromagnéticos, usando el efecto del campo eléctrico sobre el campo magnético por efectos electrostáticos, o por el acoplamiento magnetoeléctrico (Bibes, Villegas, y Barthélémy, 2011; Béa, Gajek, Bibes, y Barthélémy, 2008). Situación que motiva la búsqueda de nuevos materiales dieléctricos (ferroeléctricos o multiferróicos) para controlar las propiedades magnéticas usando campos eléctricos de baja intensidad, por medio del acoplamiento magnetoeléctrico, asimismo se pueden encontrar aplicaciones en: Las memorias ferroeléctricas (FRAM) no volátiles, circuitos de 65 nm, lectura y escritura de datos a alta velocidad, dispositivos piezoeléctricos, emisión de radiación en THz, entre otras.

La presente tesis está organizada en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se enuncia los aspectos generales de este trabajo, en el capítulo 2, describimos las propiedades ferróicas primarias más importantes y los materiales multiferróicos y la formulación de la teoría de la DFT de acuerdo a la propuesta de Hohenberg, Kohm y Sham (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), la aproximación colineal del spin electrónico, la teoría de la DFT+U, y la teoría moderna de la polarización eléctrica. En el capítulo 3, presentamos la metodología que sigue este estudio. En el capítulo 4, presentamos nuestros resultados para la BiFeO_3 puro y modificado con tierras-raras. Finalmente, presentamos las conclusiones encontradas, así como las perspectivas para futuros trabajos.

Capítulo 1

ASPECTOS GENERALES

1.1. Situación problemática

El gran desarrollo tecnológico en el campo de la micro y nanoelectrónica, ocurrido en los últimos tiempos requiere cada vez el desarrollo de nuevos materiales con características específicas de funcionamiento y respuesta con la temperatura, los campos eléctricos, campos magnéticos, la radiación electromagnética y los esfuerzos a los cuales son sometidos los materiales usados en sensores, actuadores, transductores, termómetros, entre otros. En varias de estas aplicaciones es necesario controlar una propiedad por medio de una propiedad diferente, por ejemplo, para las aplicaciones relacionadas a la Espintrónica es importante que los espines electrónicos puedan ser manipulados usando campo eléctrico en lugar de campo magnético, esto es posible gracias a los acoplamientos magnetoeléctricos que presentan los materiales multiferróicos. La comunidad científica se encuentra en una búsqueda intensiva de nuevos materiales que contengan diferentes propiedades a la vez en una misma fase, estos materiales son conocidos como materiales multifuncionales (Lendlein y Trask, 2018)(Lendlein y Trask, 2018). Aquellos materiales multifuncionales que integran dos (o más) propiedades ferróicas primarias (ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferrotoroidicidad) son conocidos como materiales multiferróicos (Schmid, 1994)(Schmid, 1994), el acoplamiento de estas propiedades depende de la estructura cristalina y la composición atómica del material, que puede ser modelado como un sistema de muchas partículas desde el punto de vista de la mecánica cuántica

y la física del estado sólido, con el fin de evaluar la estructura de bandas de energía, la densidad de estados y las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas que derivan de ellas. En muchos casos, la aplicabilidad de los materiales depende de controlar las propiedades del material por medio de modificadores, que consisten en impurezas o vacancias en la estructura cristalina del material, considerar estas modificaciones constituye en el estudio teórico un gran problema, dado que son necesarios para el modelamiento una mayor cantidad de átomos formando una supercélula y mayores capacidades de computación. La finalidad principal de los estudios teóricos de los materiales es comprender las propiedades de los materiales, sus posibles aplicaciones y a su vez explicar mejor las propiedades que se encuentran en los estudios experimentales o hacer propuestas de nuevos tipos materiales con características específicas para la industria, reduciendo el gran costo en tiempo y recursos económicos que serían necesarias haciendo únicamente estudios experimentales. El gran interés en los materiales multiferróicos nace a partir de las publicaciones sobre el TbMnO_3 y la BiFeO_3 (Kimura, Goto y Shintani, 2003)(Kimura y cols., 2003), materiales que muestran comportamiento ferroeléctrico debido a que presenta una polarización eléctrica espontánea y a la vez ferromagnético con una magnetización espontánea controlable mediante un campo externo aplicado.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema General

¿Cómo la Teoría de la Funcional de Densidad explica las propiedades multiferróicas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3), y las variaciones que presentan estas propiedades al introducir iones de tierras raras como impurezas por sustitución en la estructura cristalina de la BiFeO_3 ?

1.2.2. Problemas Específicos

1. ¿Cuáles son las configuraciones de la estructura cristalina que describen los arreglos antiferromagnéticos de la BiFeO_3 , con simetría de grupo $R3c$, en el estado fundamental?

2. ¿Cuáles son las características de la estructura de bandas y la densidad de estados de la BiFeO_3 con simetría de grupo $R3c$ de acuerdo a la Teoría de la Funcional de Densidad?
3. ¿Cómo influye la presencia de iones de tierras raras dentro de la estructura cristalina de la BiFeO_3 en las propiedades multiferróicas?

1.3. Antecedentes

1.3.1. Antecedentes internacionales

Yosdan Martínez C, (2017). Este trabajo titulado " Estudio de las propiedades físicas de sistemas multiferróicos basados en la ferrita de bismuto" fue presentado como disertación de maestría en el Programa de Posgrado en Física del Instituto de Física de la Universidad Federal de Uberlândia, Brasil. El estudio se enfocó en las propiedades físicas (estructurales, microestructurales y dieléctricas) del sistema multiferróico BiFeO_3 (BFO), modificado con tierras raras, evaluando su influencia en las características de este material. El objetivo principal fue investigar cómo los iones de tierras raras modifican las propiedades del BFO, enfocándose en parámetros como defectos por vacancias de oxígeno y mecanismos de relajación dieléctrica. Para ello, se emplearon técnicas experimentales como la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEV) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS). Entre los hallazgos, se destacó que los iones dopantes, en particular el Gd, afectan significativamente la microestructura y la interacción magnética del material (Camejo y cols., 2017).

En conclusión, este trabajo ofrece perspectivas fundamentales y tecnológicas para la optimización de la BiFeO_3 mediante dopajes estratégicos, mejorando sus aplicaciones potenciales en dispositivos multifuncionales.

1.3.2. Antecedentes nacionales

Nagata et al., (2019). El trabajo titulado " Cálculos de Estructura Electrónica en Perovskitas BiFeO_3 y YCrO_3 " fue desarrollado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, bajo la asesoría del Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez. Este estudio empleó métodos de la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) utilizando el software Quantum ESPRESSO y pseudopotenciales ultrasuaves. El objetivo del trabajo fue investigar la estructura electrónica de las perovskitas BiFeO_3 y YCrO_3 mediante el cálculo de densidad de estados (DOS), bandas de energía y densidad de carga, considerando arreglos antiferromagnéticos tipo A y G para BiFeO_3 , y tipo A, C y G para YCrO_3 . Los resultados mostraron que el arreglo tipo G es el más estable para ambos materiales. Además, se reportaron valores de brecha de energía de 1.4 eV y 1.8 eV para BiFeO_3 en los arreglos tipo A y G, respectivamente, y de 1.30 eV, 1.32 eV y 1.60 eV para YCrO_3 en los arreglos tipo A, C y G, respectivamente (Nagata Tejada, 2019).

En conclusión, este trabajo aportó información relevante sobre la estabilidad estructural y las propiedades electrónicas de estos materiales, contribuyendo al entendimiento de sus características multiferroicas.

1.4. Justificación de la investigación

La industria electrónica requiere cada vez desarrollar nuevas aplicaciones para los materiales ya existentes o producir nuevos tipos de materiales que contengan propiedades específicas para una aplicación, buscando en todo momento optimizar los procesos de producción y transformación de la materia, el buen uso de la energía y los recursos naturales que nos ofrece la naturaleza. Bajo ese contexto necesitamos conocer al detalle la composición de los materiales, la estabilidad de la estructura cristalina, así como sus propiedades electrónicas y magnéticas. En los materiales multiferróicos determinar la polarización eléctrica y la magnetización espontáneas es de vital importancia, dado que ellas son los parámetros de orden que describen los fenómenos de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo respectivamente, de ellas dependen por ejemplo las aplicaciones relacionadas al almacenamiento de información, sea por medio de memorias magnéticas o ferroeléctricas. La presencia de impurezas (impurezas por sustitución, intersticiales o vacancias) dentro de la estructura cristalina

del material modifica sus propiedades, dando posibilidad a nuevas aplicaciones para el material.

1.5. Objetivos de la investigación

1.5.1. Objetivo General

Analizar mediante la Teoría de la Funcional de Densidad las propiedades multiferróicas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3), así como las variaciones que presentan éstas propiedades al introducir iones de tierras raras como impurezas por sustitución en su estructura cristalina.

1.5.2. Objetivos Específicos

1. Determinar mediante un proceso de minimización de energía, las posiciones de los átomos dentro de la estructura cristalina de la BiFeO_3 , (estructura perovskita rombohedral, grupo espacial $R3c$) considerando como dato de entrada la simetría de grupo $R3c$ y las direcciones del espín electrónico para los arreglos antiferromagnéticos.
2. Determinar las características de la estructura de bandas y la densidad de estados de la BiFeO_3 con simetría de grupo $R3c$ para explicar su naturaleza dieléctrica y antiferromagnética dentro la Teoría de la Funcional de Densidad.
3. Analizar las variaciones de las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas de la BiFeO_3 con simetría de grupo $R3c$ (grupo espacial) al introducir iones de tierras raras como defectos por sustitución en lugar del bismuto.

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis General

La Teoría de la Funcional de Densidad es eficiente para determinar la estructura de bandas de energía y la densidad de estados que permiten explicar la naturaleza conductora o dieléctrica de los materiales, y por tanto permite descifrar el comportamiento ferroeléctrico por medio de la polarización eléctrica espontánea y el comportamiento magnético en términos de la magnetización total en la BiFeO_3 , del mismo modo, muestra la variación de estas propiedades bajo la presencia de impurezas por sustitución en lugar del bismuto.

1.6.2. Hipótesis Específica

1. El proceso de minimización de energía, es eficiente para determinar las características de la estructura cristalina como los parámetros de red y las posiciones que tienen cada uno de los átomos dentro de la celda unitaria de la BiFeO_3 , por medio de establecer como dato de entrada la simetría de grupo $R3c$, las direcciones del espín electrónico y posiciones atómicas iniciales consideradas de la fase cúbica.
2. La teoría de la DFT, es una teoría eficiente para determinar la estructura de bandas y la densidad de estados para la BiFeO_3 mostrando su naturaleza dieléctrica, importante para el comportamiento ferroeléctrico, así como permite determinar las distintas condiciones de antiferromagnetismo, comprobando así la naturaleza multiferróica de la BiFeO_3 .
3. La inclusión de elementos de tierras raras como impurezas de sustitución dentro de la estructura cristalina de la BiFeO_3 modifica la naturaleza dieléctrica, cambiando la brecha de energía y la polarización eléctrica, y las condiciones de antiferromagnetismo, debido a la presencia de estados f parcialmente llenos en los elementos de tierras raras utilizados.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Materiales multiferróicos

Constituyen un grupo de materiales que acoplan simultáneamente dos o más propiedades "ferróicas" de diferente naturaleza. El término *multiferróico* fue utilizado por primera vez en 1994 por Schmid para referirse a materiales multifuncionales que combinan estas propiedades ferróicas en una misma fase (Schmid, 1994). Considerándose propiedades ferróicas primarias a la ferroelasticidad, ferroelectricidad y ferromagnetismo (Schmid, 1994; Spaldin y Fiebig, 2005; Eerenstein y cols., 2006a). Sin embargo en la actualidad se incluyen también propiedades ferróicas secundarias que resultan de la combinación de las propiedades ferróicas primarias (Newnham y Cross, 1974a, 1974b). Estos materiales son muy estudiados en las últimas décadas para su uso en las aplicaciones de la industria electrónica debido a que el acoplamiento de sus propiedades ferróicas (Saito y cols., 2004), permite aplicaciones por ejemplo, en la Espintrónica, sensores piroeléctricos, memorias no volátiles, transductores ultrasónicos, dispositivos electro-ópticos, entre otros. Aún cuando los estudios en materiales multiferróicos son bastante recientes, los materiales multiferróicos, así como el acoplamiento magneto-eléctrico, fueron previstos por primera vez por Curie en 1894 (P. Curie, 1894). Por otra parte, fue Debye en 1926, quién utilizó el termino acoplamiento magneto-eléctrico (Debye, 1926). En 1959 se realizó el primer estudio del efecto magneto-eléctrico en materiales dieléctricos de Cr_2O_3 (Dzyaloshinskii, 1960). Desde entonces, fueron desarrollados muchos estudios teóricos y experimentales,

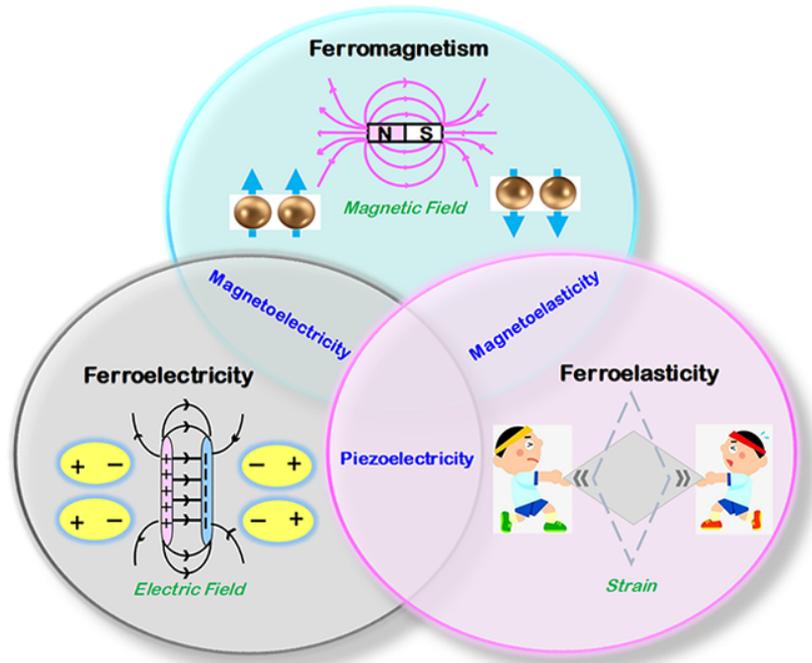
relacionados a los multiferróicos magneto-eléctricos, siendo la mayoría de resultados resumidos por O'Dell en 1962 (O'Dell, 1962). Después de estos trabajos, el interés en los materiales multiferróicos magneto-eléctricos aumentó sustancialmente por sus potenciales aplicaciones tecnológicas en la industria, como resume la publicación de Wood y Austin, en 1973 (Wood y Austin, 1974).

Sin embargo, después de un gran interés inicial de la comunidad científica en estos materiales, el interés decayó en la última década, debido al hecho de que fueron descubiertos pocos compuestos multiferróicos magneto-eléctricos, a pesar de la intensa investigación. Los materiales multiferróicos encontrados, presentaban un efecto magneto-eléctrico muy pequeño, generalmente solo a bajas temperaturas, volviéndose el estudio de estos materiales un asunto interesante solo para la investigación académica. Ello porque las aplicaciones prácticas requieren materiales cuya temperatura de operación sea próxima a la temperatura ambiente. Realidad que fue complementada durante muchos años por una limitada comprensión de la naturaleza atómica y microscópica de la multiferroicidad y del efecto magneto-eléctrico. Dependiendo de las interacciones entre las propiedades eléctrica, magnética y elástica, los acoplamientos presentes en los materiales multiferróicos pueden ser: *Magnetoeléctrico*: cuando el material presenta acoplamiento entre propiedades eléctricas y magnéticas, permitiendo inducir sobre el material una polarización eléctrica aplicando un campo magnético o inducir una magnetización por aplicación de un campo eléctrico (Fiebig, 2005); *Piezoeléctrico*: cuando el material bajo la acción de una tensión mecánica, genera un campo eléctrico, o sea, que existe acoplamiento lineal entre la deformación mecánica y el campo eléctrico aplicado (J. Curie y Curie, 1880); *Piezomagnético*: caracterizado por el acoplamiento lineal entre la deformación mecánica y el campo magnético aplicado, donde una magnetización es inducida aplicando una tensión mecánica o una deformación es generada por la aplicación de un campo magnético (Jaime y cols., 2017); *Electrostricción*: cuando en un material dieléctrico es producida una deformación elástica por la aplicación de un campo eléctrico, siendo el acoplamiento de orden cuadrático (Pilgrim, 2001); *Magnetostricción*: cuando en un material ferromagnético es producida una deformación elástica al aplicar un campo magnético, siendo el acoplamiento también de orden cuadrático (James y Wuttig, 1998).

Dentro de los materiales multiferróicos más estudiados en los últimos años, están los multiferróicos magnetoeléctricos, que presentan ferroelectricidad y ferromagnetismo, debido a la posibilidad de controlar directamente cargas (o dipolos eléctricos) aplicando campos magnéticos o controlar el comportamiento de los espines aplicando campos

Figura 2.1

Representación esquemática de las propiedades multiferróicas



Nota: Figura tomada de (Tang y Kou, 2019).

eléctricos (Schmid, 1994), estos materiales presentan curvas de histéresis ferroeléctricas (entre la polarización eléctrica y el campo eléctrico aplicado) y ferromagnéticas (entre la magnetización y el campo magnético aplicado). Desde el punto de vista experimental las curvas de histéresis son muy importantes para la caracterización de los materiales, pues representan la dependencia de la magnetización con el campo magnético o de la polarización con el campo eléctrico (J. Wang y cols., 2003). En ese sentido, la física detrás de los materiales multiferróicos ha sido muy importante y fascinante para desarrollar las aplicaciones tecnológicas. De forma general, la presencia de metales de transición con orbitales d parcialmente llenos es esencial para el ordenamiento magnético de los materiales, pero reducen la tendencia a la pérdida de la simetría espacial necesaria para la presencia de las propiedades ferroeléctricas. Por ello los óxidos de metales de transición raramente se presentan las condiciones requeridas para que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo coexistan en un mismo material (Hill, 2000). Recientemente la investigación en los materiales multiferróicos y magnetoelectricos tuvo un renacimiento debido a las demandas de nuevos materiales y dispositivos multifuncionales para aplicaciones avanzadas en la industria micro- y nano-electrónica.

Los recientes avances en la fabricación y descubrimiento de nuevos materiales, incluyendo la capacidad de depositar heteroestructuras de películas delgadas en escala nanométrica, apoyaron ese renacimiento. Hoy, el estudio de los materiales multiferroicos es reconocido como un campo emergente para las nuevas aplicaciones tecnológicas que combinen diversas propiedades de los materiales multiferróicos con semiconductores para la Espintrónica. En la figura 2.1 se resumen las principales propiedades estudiadas en los materiales multiferróicos, siendo las propiedades primarias la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la ferroelasticidad.

2.1.1. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son materiales dieléctricos que poseen una polarización eléctrica espontánea (\mathbf{P}) para temperaturas debajo de una temperatura crítica llamada temperatura de Curie (T_C), esta polarización puede ser invertida aplicando un campo eléctrico externo alterno (\mathbf{E}) (Xu, 1991); es decir, los ferroeléctricos son materiales que tienen momento de dipolo eléctrico por unidad de volumen no nulo, aún en ausencia de un campo eléctrico aplicado, propiedad que, en los sistemas ABO_3 resulta de pequeños desplazamientos de los iones del sitio B, con relación al sitio octaédrico (BO_6), produciendo una pérdida de la simetría espacial. En estos materiales la dependencia de la polarización eléctrica con el campo eléctrico aplicado es no lineal, hecho que permite, desde el punto de vista experimental, que la polarización eléctrica espontánea pueda ser medida a partir de la curva $P - E$, llamada ciclo de histéresis ferroeléctrica (Lines y Glass, 1977; Uchino, 2010), mostrado en la figura 2.2. El descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad se dió en 1921 por Joseph Valasek cuando estudiaba las propiedades dieléctricas de la sal de Rochele $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (*Potassium sodium tartrate tetrahydrate*), Valasek observó que la polarización espontánea presentada por el material podía ser invertida por la acción de un campo eléctrico externo y verificó la curva de histéresis en la dependencia de la polarización eléctrica con el campo eléctrico aplicado, y relacionó este fenómeno con la histéresis ferromagnética observada en minerales de ferrita (Valasek, 1921). En 1935 fue descubierto un segundo material ferroeléctrico con una temperatura crítica de 123 K, el KH_2PO_4 (dihidrogenofosfato de potasio) (Busch y Scherrer, 1935), pero no generó mucha curiosidad en la comunidad científica debido a su fragilidad y solubilidad en el agua por la presencia de los enlaces de hidrógeno. Ya en la década de 1940 con la segunda guerra mundial en proceso, la necesidad de los materiales ferroeléctricos para los sistemas de sonar y otras aplicaciones militares se volvieron una prioridad, siendo descubierto entonces el $BaTiO_3$, primer

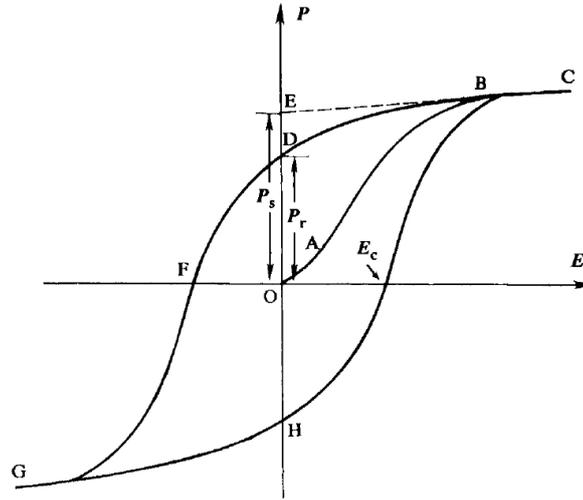
ferroeléctrico artificial con estructura cristalina del tipo perovskita (Wainer y Salomon, 1943). Las investigaciones en ese nuevo material fueron acelerada por causa de la guerra, adoptándose el termino ferroelectricidad para el fenómeno observado, aun cuando no tiene ninguna conexión con el ferromagnetismo, presentado por materiales magnéticos como el hierro, cobalto y níquel.

Actualmente, como los materiales ferroeléctricos también son piezoeléctricos y piroeléctricos, son muy sensibles a estímulos externos como la temperatura, el campo eléctrico y la tensión mecánica, parámetros que afectan fuertemente la polarización espontánea del material, especialmente para regiones cercanas a la transición de fase. Este cambio en la polarización eléctrica genera una diferencia de potencial que puede usarse para producir corriente eléctrica, lo que hace que los materiales ferroeléctricos sean útiles para aplicaciones prácticas, donde el cambio con la temperatura, por ejemplo, puede usarse para sensores de temperatura. Por otro lado, el efecto piezoeléctrico (provocado por la generación de electricidad con la aplicación de tensión mecánica) permite utilizar estos materiales en transductores y actuadores, y la alta constante dieléctrica permite su uso en pequeños condensadores. Actualmente, existen varias direcciones de investigación: interfaces sustrato-película y estados de alta tensión, efectos de tamaño finito, nanotubos y nanocables, dispositivos electrocalóricos, memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAM), condensadores dinámicos de memoria de acceso aleatorio (DRAM), electrones. emisores, sensores de campo magnético débil, magnetoeléctricos y cristales líquidos ferroeléctricos (Scott, 2007). Todas ellas han sido posibles gracias al desarrollo de teorías relacionadas con la fenomenología de la ferroelectricidad.

Desde el punto de vista fundamental, la polarización espontánea en un material ferroeléctrico no es uniforme debido a la presencia de regiones denominadas dominios ferroeléctricos con polarizaciones eléctricas orientadas de forma aleatoria, presentando cada dominio una polarización eléctrica con una orientación característica, es decir, para que todos los dominios ferroeléctricos tengan una polarización eléctrica con la misma orientación, es necesario aplicar un campo eléctrico externo, produciendo así la curva de histéresis ferroeléctrica de la figura 2.2. Una polarización nula al inicio, para campo aplicado cero, indica que los dominios ferroeléctricos estan orientados de forma aleatoria; en la medida que el campo eléctrico es aplicado, la polarización de cada dominio se alinea en la dirección del campo eléctrico generando $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ la curva OAC, alcanzando una polarización de saturación en el punto C. Al disminuir la intensidad del campo eléctrico, hasta anularse nuevamente $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ describe la curva CBD, quedando el

Figura 2.2

Curva de histéresis ferroeléctrica típica P-E.



Nota: Figura tomada de (Xu, 1991).

material con una polarización remanente \mathbf{P}_r que resulta de la relación no lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado, es decir, solamente algunos dipolos tienden a orientarse en la dirección original, en cambio la gran mayoría permanecen orientados en la dirección en que el campo eléctrico máximo fue aplicado. Aplicando ahora un campo eléctrico con sentido opuesto hacemos que $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ describa la curva DF , obteniendo en el punto F la condición de campo coercitivo \mathbf{E}_c , donde la polarización del material es anulada. Al aumentar el campo eléctrico $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ describe la curva FG , alcanzando otro estado de saturación con polarización negativa en el punto G , donde los dominios están orientados en la dirección contraria al estado anterior. Para completar el ciclo de histéresis disminuimos el campo eléctrico describiendo $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ la curva GH , finalmente invertimos nuevamente la dirección del campo eléctrico y aumentamos su intensidad describiendo $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ la curva HC .

2.1.2. Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos son aquellos que presentan una magnetización espontánea (M), para temperaturas debajo de la temperatura de Curie. En el estado no magnetizado están divididos en regiones llamadas dominios magnéticos, donde cada

dominio es espontáneamente magnetizado con una magnetización de saturación, sin embargo la dirección de la magnetización de cada dominio es aleatoria resultando la magnetización del material nulo (Weiss, 1906; Cullity y Graham, 2008). Al aplicar un campo magnético sobre el material, se observan comportamientos que son el origen del diamagnetismo, (susceptibilidad magnética negativa) el paramagnetismo (susceptibilidad magnética positiva), materiales en los que la magnetización aparece solo cuando se aplica el campo magnético y desaparece cuando se remueve el campo magnético aplicado. Una característica que diferencia al ferromagnetismo de los casos anteriores es, que cuando se retira el campo magnético aplicado el material mantiene gran parte de su magnetización inducida. El ferromagnetismo es el mecanismo básico por el cual ciertos materiales como el hierro forman imanes o son fuertemente atraídos por imanes. Desde 1819, cuando Oersted observó que, una aguja magnética colocada próxima a una corriente eléctrica, sufría una desviación, conocemos que las fuentes del magnetismo son las cargas eléctricas en movimiento. Por otro lado, en la actualidad sabemos que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico, donde la contribución atómica para el magnetismo de los materiales es debido al movimiento de los electrones alrededor de los núcleos atómicos, generando dos contribuciones para el momento magnético total del átomo. Una contribución es asociada al movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo, descrito por el número cuántico orbital. La otra contribución, más importante es relacionada al espín electrónico, el mismo que satisface el principio de exclusión de Pauli (Buschow y de Boer, 2003).

Desde el punto de vista fundamental, ningún sistema clásico en equilibrio térmico puede tener momento magnético no nulo, aun con un campo magnético aplicado, debido a que el espín electrónico es una cantidad puramente cuántica, que no tiene equivalente clásico. La aparición del momento magnético en los materiales está relacionada principalmente al espín de los electrones, que interactúan entre sí por medio de efectos cuánticos conocidos como interacción de intercambio (del inglés, *exchange interaction*) e interacciones de super intercambio (del inglés, *super exchange interaction*). Estas interacciones son definidas en términos de las funciones de onda de los electrones. La interacción de intercambio consiste en la interacción de los espines de electrones de átomos vecinos de manera directa sin la presencia de un ion intermediario, como ocurre en el caso del hierro (Fe^{2+} - Fe^{3+}). Por otro lado, en la interacción de super-intercambio, la interacción entre los espines de los electrones ocurre por intermedio de un tercer ión no magnético, es decir, esta interacción ocurre cuando los vecinos próximos de un ión magnético no son otros iones magnéticos. Un ejemplo clásico de este tipo de interacción se da en la ferrita de bismuto (BiFeO_3), donde la interacción entre los

espines de los iones magnéticos (Fe), se produce por medio de los iones de oxígeno (Fe-O-Fe) (Gubanov, Liechtenstein, y Postnikov, 1992).

Los materiales cristalinos que presentan antiferromagnetismo, consisten de dos o más sub-redes ferromagnéticas independientes con orientación antiparalela de los momentos magnéticos de espín, de modo que la magnetización total del material es nula en ausencia del campo magnético aplicado. Algunos ejemplos de cristales antiferromagnéticos son: Cr, Mn, Fe_3Mn y Pt_3Fe , y compuestos aislantes de metales de transición como MnO, NiS, KMnF_3 , etc (Hurd, 1982). La existencia de varias sub-redes magnéticas independientes es una característica también de los cristales ferrimagnéticos, descubiertos por Néel en 1948. Sin embargo, en estos materiales los valores de los momentos magnéticos de cada sub-red son diferentes, de modo que el material posee una magnetización espontánea diferente de cero, presentando así el material un momento magnético efectivo. Representantes de este grupo son las ferritas (Fe^{2+} y Fe^{3+}), óxidos basados en Fe_3O_4 , imanes con complicadas estructuras cristalinas (Fe_3O_4 - NiFe_2O_4), etc. (Néel, 1948; Spaldin, 2011). Dentro de los materiales magnéticos que presentan propiedades magnéticas no colineales, los helimagnetos son los más estudiados. En ellos, diferentes orientaciones de los momentos magnéticos de espín de átomos separados son complementadas por la existencia de un orden magnético de largo alcance con un eje de magnetización predominante, que, resulta de la competición entre interacciones de intercambio ferromagnético y antiferromagnético. Ese ordenamiento magnético en espiral fue detectado, por ejemplo, en el sistema MnAu_2 (Udvardi, Khmelevskiy, Szunyogh, Mohn, y Weinberger, 2006) y en algunos metales puros de tierras-raras (Yamazaki, Ishiyama, Noya, Kurihara, y Yaguchi, 2015). Un desvío de la colinealidad de la orientación mutua de los momentos magnéticos en las dos sub-redes de los antiferromagnetos aparece como resultado del acoplamiento anisotrópico de espín y puede ser el origen de una magnetización espontánea total débil. Eso ocurre en algunos sólidos con fuertes interacciones espín-órbita, tales como Fe_2O_3 , MnS, CoCO_3 , entre otros. (Moriya, 1960).

Recientes progresos en el estudio de las propiedades magnéticas de estructuras de espín no-colineales en moléculas y sólidos amorfos extendieron la clasificación convencional de imanes. Los esferomagnetos (del inglés, *spheromagnets*) fueron definidos como sólidos magnéticos en los cuales los momentos de espín de los átomos tienen orientaciones arbitrarias, no presentan magnetización total, ni un patrón regular de ordenamiento local, además de los vecinos más próximos (Hurd, 1982). La diferencia esencial entre esta estructura y el estado paramagnético usual es que, para temperaturas inferiores a una temperatura definida, las direcciones de los momentos magnéticos

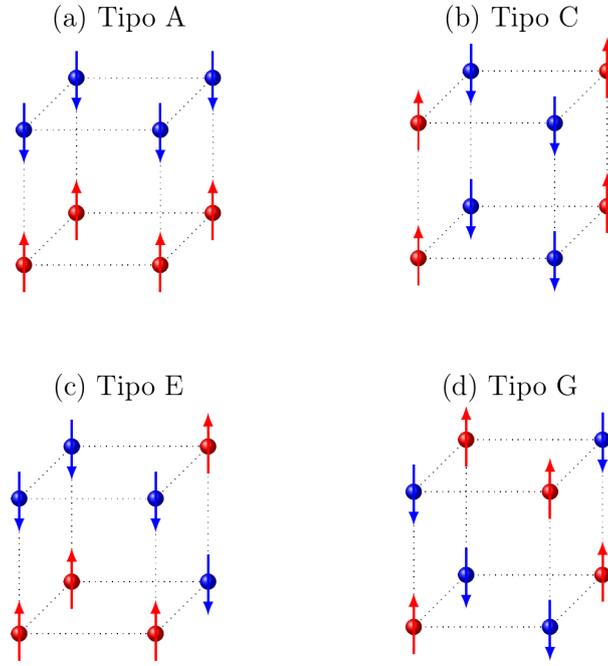
en un esferomagneto están congeladas y no cambian con el tiempo. Se cree que el esferomagnetismo aparece en sistemas donde las interacciones de intercambio entre momentos magnéticos tienen valores casi aleatorios. Tal situación es bastante típica para muchos materiales amorfos y también para sistemas de impurezas, como soluciones sólidas de iones en metales no magnéticos (Hurd, 1982). Un asperomagneto (del inglés, *asperomagnet*) es un tipo de material sólido con la dirección de los momentos de espines aleatorios, presentando en varias direcciones debajo de una temperatura de ordenamiento, un eje predominante de magnetización (Coey, 1978; Hurd, 1982). El estado asperomagnético es observado en muchos magnetos amorfos, y puede ser considerado como un desorden análogo al estado ferrimagnético no colineal.

2.1.3. Antiferromagnetismo

Los arreglos antiferromagnéticos son disposiciones ordenadas de momentos magnéticos en los cuales los espines de los átomos o iones vecinos están orientados en direcciones opuestas (Néel, 1955). Esto significa que los momentos magnéticos de los átomos o iones adyacentes se cancelan entre sí. Estos arreglos son importantes en el estudio de materiales magnéticos y juegan un papel fundamental en fenómenos como la magnetorresistencia y las propiedades magnéticas de los materiales. Un ejemplo de arreglo antiferromagnético es el llamado "ordenamiento antiferromagnético de Néel" (Néel, 1955), en el cual los momentos magnéticos están alineados en direcciones opuestas en átomos o iones vecinos. Otro ejemplo es el "ordenamiento antiferromagnético de Bloch" (Bloch, 1930), en el cual los momentos magnéticos están alineados en direcciones opuestas en diferentes subredes o planos cristalinos. La figura 2.3 muestra los tipos de arreglos antiferromagnéticos reportados.

Figura 2.3

Tipos de arreglos antiferromagnéticos.



Nota: Creación propia sobre los distintos tipos de arreglos antiferromagnéticos en una red 3D.

2.2. Ferrita de bismuto

El estudio de la ferrita de bismuto BiFeO_3 se inició en la década de los años 60. Desde entonces, se realizaron múltiples publicaciones científicas, debido a los grandes desafíos tecnológicos encontrados en el campo de la informática y la electrónica (Catalan y Scott, 2009). El interés en el estudio del sistema fue intenso, debido al acoplamiento que presenta el material entre las fases ferroeléctrica y antiferromagnética en un amplio rango de temperaturas, manteniendo propiedades multiferróicas incluso a temperatura ambiente, propiedad que lo hace un potencial candidato para las aplicaciones tecnológicas. Las limitaciones de uso en algunos dispositivos magnetoeléctricos se deben al débil acoplamiento entre las propiedades magnéticas y eléctricas, aún cuando se ha reportado una polarización remanente alta ($100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) a lo largo de la dirección

polar [111], la mayor polarización conmutable observada en un ferroeléctrico con estructura perovskita (Catalan y Scott, 2009), el doble del valor encontrado en los PZT más utilizado en la industria electrónica. Otra limitación de este sistema es el bajo coeficiente piezoeléctrico, que dificulta su uso en dispositivos piezoeléctricos. Para las aplicaciones ópticas, la BiFeO_3 emite radiación en altas frecuencias (THz), siendo por tanto importantes para las telecomunicaciones y la seguridad, que puede ser usado por ejemplo para leer rápidamente memorias ferroeléctricas de forma no destructiva (Ryzhii, 2008). La obtención de la BiFeO_3 en fase pura es complicada, por la alta volatilidad del bismuto, pudiendo ser obtenido de forma estable en la razón de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$: 50/50 (Speranskaya, Skorikov, Rode, y Terekhova, 1965). Esta complejidad hace que los materiales basados en la BiFeO_3 sean muy propensos a presentar fases espurias secundarias que se generan en los bordes de los granos como impurezas, fases espurias identificadas en la literatura como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, asociadas a las pérdidas de bismuto durante el proceso de síntesis del material (Palai y cols., 2008).

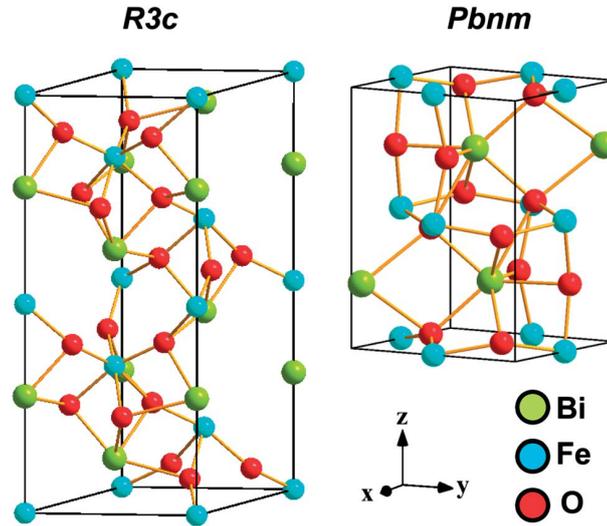
2.2.1. Estructura cristalina

El sistema BiFeO_3 presenta a temperatura ambiente una estructura cristalina romboédrica con simetría de grupo puntual $R3c$, con una celda unitaria del tipo perovskita. Se encuentra que los parámetros estructurales reportados son de $a = 3.965 \text{ \AA}$ con $\alpha = 89.3 - 89.4^\circ$, y polarización eléctrica espontánea orientada a lo largo de la dirección [111], de forma alternada, la celda unitaria de la BiFeO_3 con estructura romboédrica puede ser descrita por una representación hexagonal, con el eje hexagonal c paralelo a las diagonales principales de la estructura romboédrica (Kubel y Schmid, 1990), es decir con la dirección $[001]_{hex}$ (hexagonal) paralela a la dirección $[111]_{rom}$ (romboédrica). En la figura ?? se muestra la celda unitaria de la BiFeO_3 en la configuración hexagonal ($R3c$) y ortorrómbica ($Pbnm$), obtenida a partir de cálculos teóricos usando el enfoque basado en primeros principios (Lee, Oak, Choi, Son, y Jang, 2012), donde los elementos de color verde son los átomos de bismuto, los de color celeste son los átomos de hierro y en cambio los de color rojo son los átomos de oxígeno. Los parámetros de red reportados para la estructura hexagonal son $a = 5.578 \text{ \AA}$ y $c = 13.868 \text{ \AA}$ (Kubel y Schmid, 1990).

La polarización eléctrica en la BiFeO_3 es causada principalmente por la presencia de

Figura 2.4

Celda unitaria de la BiFeO_3 con estructura hexagonal y ortorrómbica.



Nota: Figura tomada de (Camejo y cols., 2017).

electrones $6s^2$ "lone-pair" (par de electrones que no son compartidos con otro átomo en un enlace covalente) del ión Bi^{3+} que originan una distorsión estructural que produce una polarización eléctrica asociada principalmente al sitio A de la estructura perovskita, en cambio la magnetización se encuentra relacionada al sitio B ocupado por el ión de Fe^{3+} , originando un antiferromagnetismo del tipo G (Neaton, Ederer, Waghmare, Spaldin, y Rabe, 2004), en el que se observa una alternancia del espín asociado al sitio B en la dirección $[111]$ de la estructura.

2.2.2. Transiciones de fase

La temperatura es uno de los factores determinantes que alteran la estructura cristalina de los materiales, en ese sentido los materiales basados en la BiFeO_3 no son exentos a los efectos de la temperatura. Un incremento de la temperatura, promueve una variación de las distancias interatómicas Fe-Bi, así como el ángulo de los enlaces Fe-O-Fe, otros fenómenos que pueden variar estas condiciones son la presencia de elementos dopantes. Además de las propiedades estructurales, los factores de temperatura y la presencia de modificadores influyen de forma considerable a las propiedades magnéticas y eléctricas del material. Presentándose de esa forma, diferentes

tipos de transiciones de fase en la ferrita de bismuto, por ejemplo se tiene que a una temperatura del orden de ~ 1103 K (830 °C) se ha reportado, que existe una transición ferroeléctrica-paraeléctrica acompañada de una contracción del volumen de la celda unitaria, que se refleja en las mediciones como un pico en la permitividad dieléctrica con la temperatura, con un cambio de la estructura romboédrica R3c para una estructura ortorrómbica con simetría Pbnm (Palai y cols., 2008). Otra transición de fase se ha reportado a temperaturas próximas a 1204 K (931 °C), por encima del cual el sistema BiFeO_3 presenta una estructura cúbica con simetría P3mm. Sin embargo como la BiFeO_3 es un sistema muy inestable para altas temperaturas la transición de fase a 1204 K se descompone en fases parásitas tales como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ o el Fe_2O_3 , debido a que a estas temperaturas el Bi_2O_3 se encuentra en la fase líquida que imposibilita su observación mediante la difracción de rayos X. Otra anomalía reportada ocurre a una temperatura próxima a 643 K (370 °C) originada por el ordenamiento antiferromagnético de los espines en la configuración tipo G, presentándose una transición de fase antiferromagnética-paramagnética, siendo esta temperatura conocida normalmente como temperatura de Néel, perdiendo el material su ordenamiento magnético por encima de esta temperatura. Del mismo modo existen otras anomalías observadas a bajas temperaturas en las mediciones de la permitividad dieléctrica, en aproximadamente 50 K (223 °C) y 200 K (73 °C) que son asociadas a las variaciones en el ordenamiento magnético. Sin embargo, estas transiciones magnéticas a bajas temperaturas no afectan a las propiedades dieléctricas del material, debido a que en este rango de temperaturas los parámetros de la estructura cristalina y las posiciones atómicas en la celda unitaria son prácticamente invariables.

2.2.3. Aplicaciones

En la actualidad, el propósito de los estudios sobre la ferrita de bismuto se encuentra relacionado a las aplicaciones de las propiedades magnetoelectricas y las posibilidades de aplicación en el campo de la Espintrónica (Béa y cols., 2008). Siendo una de las aplicaciones prácticas referida a la fabricación de memorias que puedan ser escritas utilizando campos eléctricos (tensiones eléctricas) y leídas mediante el uso de campos magnéticos. El uso de la tensión eléctrica manifiesta tres ventajas en la escritura de la información:

- i Pueden ser implementados en un circuito de estado sólido sin partes móviles.

ii Bajo consumo de energía

iii El consumo de energía puede ser modulado de acuerdo al espesor del material.

Por otro lado la lectura usando campos magnéticos tiene la ventaja de ser un proceso de lectura no destructivo. De hecho, para que estos dispositivos funcionen, las propiedades magnéticas (estado magnético) del material deben ser conmutables de forma eléctrica y magnética, requisitos que en la ferrita de bismuto se satisfacen debido a que posee dominios antiferromagnéticos que se encuentran correlacionados con la polarización eléctrica, dando como resultado la rotación de la magnetización asociada a las sub-redes adyacentes con espines antiparalelos (Choi, Lee, Choi, Kiryukhin, y Cheong, 2009), es decir el estado magnético de una muestra del material puede ser alterado usando campos eléctricos. Por otra parte, la segunda condición no se satisface directamente, dado que los dominios antiferromagnéticos no pueden ser leídos fácilmente.

Una segunda línea de investigación se enfoca a compuestos de la BiFeO_3 en superestructuras compuestas por películas, que hacen la función de una barrera de transmisión en la transmisión de datos en la Espintrónica (Béa y cols., 2008). Estas estructuras construidas formando sandwich entre dos materiales ferromagnéticos presentan propiedades magneto-resistivas de efecto tunel, para esta función, el único requisito es que las películas sean razonablemente aislantes hasta un espesor necesario para el efecto tunel. Esta característica es proporcionada por la ferroelectricidad de la BiFeO_3 hasta un espesor de aproximadamente 2 nm, y en consecuencia, este material puede, en principio, ser utilizado como una unión eléctricamente conmutable, de tal forma que el estado ferroeléctrico controlaría el estado magnético de las películas ferromagnéticas adyacentes, modificando de esta manera la magnetorresistencia de efecto tunel (Béa y cols., 2006),(N. Wang y cols., 2020).

2.3. Hamiltoniano de un sistema cristalino

En la actualidad el estudio de los materiales es muy importante para la sociedad, pues influye en el desarrollo científico, tecnológico, social y económico. La investigación teórica y experimental de nuevos materiales ha presentado grandes avances en las últimas décadas, correspondiendo los avances teóricos al desarrollo de la Teoría de la Funcional de densidad (DFT: Density Functional Theory, en inglés), que permite analizar el problema cuántico de muchos cuerpos como un problema de una sola partícula en movimiento dentro de un campo efectivo, usando para su descripción la densidad electrónica que depende de tres variables espaciales en lugar de múltiples funciones de onda. En la mecánica cuántica los materiales cristalinos son modelados como un sistema de muchas partículas formado por electrones y núcleos atómicos que interactúan entre sí según el operador hamiltoniano no relativista (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 y m son las posiciones y masa de los electrones y \mathbf{R}_α , M_α las posiciones y masas de los núcleos atómicos, Z_α es el número atómico de los átomos.

En la Mecánica Cuántica para extraer las propiedades del material descrito por el operador hamiltoniano (2.1) se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

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

Donde E_n y Ψ_n son los autovalores y las autofunciones de \hat{H} , respectivamente, la

solución de la ecuación (2.2), es un problema complejo, debido a que en la mecánica cuántica encontramos soluciones analíticas en muy pocos casos, por tanto para fines de analizar las propiedades de los materiales es necesario introducir aproximaciones, siendo una de las principales la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), descrita a continuación.

2.4. Aproximación de Born-Oppenheimer

Comparando las masas de los electrones y los núcleos atómicos encontramos que las masas M_α de los núcleos atómicos son muchísimo mayores que la masa m de los electrones, 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 grande e inmediato 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 generado por núcleos atómicos fijos, despreciando de esa forma la energía cinética de los núcleos atómicos en el hamiltoniano (2.1), quedando desacoplado 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

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

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

Permitiendo escribir la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ en (2.2) como producto de una función de onda electrónica $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ y una función de onda nuclear $\phi(\mathbf{R}_\alpha)$. Para obtener la función de onda electrónica debemos resolver la ecuación de valor propio para \hat{H} 2.6 en lugar de la ecuación (2.2). Pero aun así la ecuación (2.6) es un problema de muchas partículas interactuando entre sí, y por tanto no tiene una solución general,

pero es un resultado importante para el estudio del comportamiento de los electrones.

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

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 con el modelo de Hartree-Fock que utiliza la determinante de Slater (Slater, 1929). Para el presente trabajo las soluciones para los niveles de energía y funciones de onda electrónicas dadas por la (2.6) utilizamos la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT, del inglés *density functional theory*), que transforma el problema de muchos electrones a un problema equivalente donde tenemos únicamente una partícula que se mueve en el campo efectivo de Kohn-Sham, con una densidad electrónica dependiente de tres variables espaciales.

2.5. Teoría de la Funcional de Densidad (DFT)

A fines de la década de 1920 Llewellyn Thomas (Thomas, 1927) y Enrico Fermi (Fermi, 1927) propusieron de forma independiente un método para determinar el estado fundamental de un sistema de muchos electrones interactuantes bajo consideraciones estadísticas y semiclásicas, siendo los electrones considerados como un gas de Fermi en el estado fundamental sujetos a un potencial efectivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ que tiende a cero en el infinito. Sin embargo, la Teoría de la Funcional de Densidad fue formulada por Hohenberg y Kohn recién en la década de 1960 (Hohenberg y Kohn, 1964), quienes mostraron que la energía total en el estado fundamental es una funcional única de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, que minimiza esta funcional de energía total. La contribución mas importante, se hizo en 1965, cuando Kohn y Sham (Kohn y Sham, 1965) establecen la ecuación de Kohn-Sham, y proponen un método de solución auto-consistente para calcular la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental.

2.5.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964) demostraron que para un conjunto de electrones que interactúan entre sí, bajo la acción de 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 tres variables espaciales, siendo esta densidad una cantidad mas fácil de evaluar comparado con las funciones de onda, permitiendo que sistemas cuánticos mas 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. *El potencial externo $V(\mathbf{r})$ sentido por los electrones es una funcional única de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental.*

Como consecuencia de este teorema es posible expresar el hamiltoniano, la energía cinética, la energía potencial y demás observables como funcionales 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.*

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

Es decir, la forma funcional de la energía total en el estado fundamental, se obtiene a partir del principio variacional aplicado a la energía total en términos de la densidad electrónica, de forma que la densidad electrónica del estado fundamental produce el mínimo global de la funcional de energía.

2.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, en 1965 Kohn e Sham (Kohn y Sham, 1965) establecieron las ecuaciones de Kohn-Sham y propusieron un método de solución auto-consistente, para calcular la densidad electrónica que minimiza la funcional de energía total. Presentamos en esta sección la formulación usual, que inicia expresando la 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 y cuántica, escrita como:

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

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 que no interactúan mas una funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ de energía de intercambio y correlación (del inglés, *exchange and correlation*) 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 (2.22) 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 (2.22) 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 resueltas 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 ε es el multiplicador de Lagrange introducido debido a la relación que tiene la energía total con el número de partículas N .

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

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

Quedando la ecuación de Euler-Lagrange, para un número fijo de electrones, en la forma

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

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 (2.22) 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 ε_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) y (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 y 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.

2.5.3. Aproximación para el espín electrónico

En las subsecciones anteriores, discutimos la forma usual de la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT), que utiliza la densidad de carga $n(\mathbf{r})$ como variable fundamental a temperatura cero. En esta sección, sin embargo, presentamos la reformulación de la DFT propuesta por Barth y Hedin (Barth y Hedin, 1972; Richter, 2001). En esta reformulación, se describe la energía total del estado fundamental de un sistema considerando la polarización de espín en una sola dirección de magnetización, como

una funcional de las densidades de carga $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$ de electrones con espín hacia arriba y hacia abajo, respectivamente, en la forma siguiente:

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

con

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

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

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

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

resultando en la ecuación de Kohn y Sham en la forma:

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

2.5.4. Funcional de intercambio y correlación

Una de las consideraciones importantes para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (2.20) es conocer la funcional de intercambio y correlación E_{xc} , estas funcionales provienen de teorías diferentes a la DFT, como son los sistemas de muchas partículas. Así tenemos la aproximación de densidad local (LDA, del inglés *Local Density Approximation*), la aproximación de densidad local de espín (LSDA, del inglés *Local*

Spin Density Approximation) , la aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*) , entre otras aproximaciones.

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

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

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 adecuados debido a que esta expansión no cumple la suma de los términos de intercambio y correlación. Sin embargo actualmente encontramos aproximaciones mejores que la LDA, conocidas como Aproximaciones de gradiente Generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*), que constituyen un tipo de funcionales semi-locales de la forma:

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

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

2.6. Potencial de Hubbard (U)

La Teoría de la Funcional de Densidad es una teoría eficiente para el estudio de las propiedades mecánicas y electrónicas, proporciona resultados coherentes con los resultados experimentales para muchos materiales. La precisión de estos resultados se debe al término aditivo que corrige la energía total del sistema, llamado como energía de intercambio y correlación, haciendo que los cálculos dentro de la teoría de la DFT sean exactos. Encontrar una expresión adecuada de la dependencia con la densidad electrónica de la energía de intercambio y correlación es una tarea compleja, dificultad por el cual las propiedades de materiales que tienen en su composición electrones fuertemente correlacionados (sistemas que contienen metales de transición con orbitales d parcialmente llenos, y/o tierras raras con orbitales f parcialmente llenos), donde no se puede despreciar la interacción electrón-electrón como en un gas de electrones libres. En dichos casos el comportamiento de los electrones d y f no son descritos adecuadamente por la teoría de la DFT, debido a que en muchos de estos casos las predicciones dentro de la DFT resultan en comportamientos de materiales conductores, cuando las medidas experimentales muestran el comportamiento de un material aislante (problema conocido como aislantes de Mott) (Anisimov y cols., 1991). Una explicación a esta incoherencia en los sistemas correlacionados es que la funcional de energía de intercambio y correlación tiende a sobre-deslocalizar a los electrones de la banda de valencia y sobre-localizar los estados fundamentales asociados a los electrones d y f

(Cococcioni y de Gironcoli, 2005). Para salvar esta dificultad, y obtener resultados coherentes con los experimentos, es necesario utilizar en el modelamiento computacional bases mas grandes para las funciones de onda o usar funcionales que incluyan en su formulación soluciones exactas de las ecuaciones de Hartree-Fock, aún así para algunos semiconductores con electrones fuertemente correlacionados (aislantes de Mott) estas soluciones pueden fallar en predecir la brecha de energía (Himmetoglu, Floris, de Gironcoli, y Cococcioni, 2014). Una propuesta alternativa que resulta confiable y con menos costo computacional es el método del DFT+U, que utiliza la corrección 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 (Aproximación de densidad local + potencial de Hubbard) es el utilizado ampliamente. Uno de los modelos más simple que incluyen 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 (Hubbard y Flowers, 1963). La forma simple del hamiltoniano asociado al modelo de Hubbard en segunda cuantización es,

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

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 σ 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 término U de repulsión de Coulomb es considerada para los electrones fuertemente correlacionados (en los orbitales 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 término de Hubbard. El último término 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, una formulación rotacionalmente invariante fue introducida (Liechtenstein, Anisimov, y Zaanen, 1995; Anisimov, Aryasetiawan, y Lichtenstein, 1997), donde la dependencia orbital de E_{Hub} es prestada de la teoría de Hartree-Fock. El término $E_{DC}[n^{I\sigma}]$ 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).

$$\begin{aligned} E_U [n_{mm'}^{I\sigma}] &= E_{Hub} [n_{mm'}^{I\sigma}] - E_{DC} [n^{I\sigma}] \\ &= \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \text{Tr} [\mathbf{n}^{I\sigma} (1 - \mathbf{n}^{I\sigma})]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

2.7. Teoría moderna de la polarización eléctrica

La definición convencional de la polarización eléctrica como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen se considera bien establecida en el ámbito macroscópico de la Física Básica. Sin embargo, en el contexto de la Física del Estado Sólido, que tiene en cuenta la estructura cristalina y la composición atómica del material, el dipolo eléctrico asociado a una celda unitaria carece de una definición precisa debido a su dependencia de la forma y tamaño de la celda. Las mediciones experimentales de la polarización eléctrica se derivan con respecto a diversas variables, como el campo eléctrico para determinar la permitividad eléctrica, la temperatura para la piroelectricidad, la deformación para la piezoelectricidad o las variaciones entre dos estados para la ferroelectricidad (Resta, 1992). Este estudio establece una relación

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), la cual ha sido exitosamente aplicada en distintos códigos de cálculo de primeros principios para analizar la estructura electrónica. Al considerar tanto la contribución de los iones como la distribución electrónica, definimos la polarización eléctrica de un elemento finito de material como el dipolo eléctrico por unidad de volumen (Resta, 1994). Dado que en los materiales ferroeléctricos se mide únicamente $\Delta\mathbf{P}$, entre dos estados diferentes del cristal (Lines y Glass, 1977), nuestro interés radica en desarrollar una formulación para $\Delta\mathbf{P}$ en términos de las funciones de onda electrónicas del estado fundamental del cristal. Este enfoque se basa en la propuesta inicial de Resta (Resta, 1992), que fue posteriormente extendida por King-Smith y Vanderbilt (King-Smith y Vanderbilt, 1993) para establecer la relación entre $\Delta\mathbf{P}$ y las fases geométricas cuánticas de Berry. En este sentido, siguiendo la metodología propuesta por Resta (Resta, 1992), asumimos que el estado del cristal está caracterizado por el parámetro λ y definimos formalmente la polarización macroscópica como:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{1}{V} \int \mathbf{r} n_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

donde, V representa el volumen de la muestra y n_λ denota la densidad total de carga eléctrica debido tanto a los electrones como a los iones presentes. La ecuación (2.36) se puede definir adecuadamente para una muestra de tamaño finito, aunque su precisión se ve afectada cerca del borde de la muestra, y no es tan clara en el límite termodinámico, donde n_λ se convierte en una función periódica en todo el espacio. Dentro del marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, la diferencia $\Delta\mathbf{P}$ entre dos estados distintos del sólido, considerando la aproximación adiabática a una temperatura de 0 K, puede desglosarse en una contribución iónica $\Delta\mathbf{P}_{ion}$ y una electrónica $\Delta\mathbf{P}_{el}$.

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{ion} + \Delta\mathbf{P}_{el}. \quad (2.37)$$

Con el propósito de evaluar la contribución electrónica $\Delta\mathbf{P}_{el}$, aprovechamos el hecho de que la teoría del DFT proporciona información sobre la densidad de carga electrónica de los sólidos $n(\mathbf{r})$ en función de las funciones de onda de Kohn-Sham.

$$n_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

donde φ_i son autofunciones λ -dependientes del hamiltoniano de Kohn-Sham $H_{KS} = T + V_{KS}$, y f_i son los factores de ocupación, entonces

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int \mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int \mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.40)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.41)$$

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

$$\mathbf{P}'_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i (\langle \varphi'_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi'_i \rangle) \quad (2.42)$$

donde las derivadas de los orbitales se toman con respecto a λ . 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 aparentemente no son la mejor manera de evaluar la ecuación (2.42) o la ecuación (2.41). Para abordar esta dificultad, Resta (1992) propone comenzar con un sistema finito, para el cual la ecuación (2.42) esté bien definida, y realizar una transformación de calibre hacia una forma equivalente que no sea sensible a los límites; esto es posible utilizando la teoría de perturbaciones.

2.7.1. Teoría DFPT para la polarización eléctrica

La Teoría de la Funcional de Densidad perturbada (DFPT), introducida por Baroni y otros como una teoría de respuesta lineal, desempeña un papel fundamental en la determinación de varias propiedades cristalinas, como las propiedades dieléctricas, la dinámica de redes, la carga efectiva de Born, los acoplamientos en la interacción electrón-fonón, entre otras (Baroni, Giannozzi, y Testa, 1987). En esta sección, nos enfocamos en la aplicación de la teoría DFPT para reformular las derivadas de la

polarización macroscópica (2.42) con el objetivo de realizar cálculos eficientes de la polarización eléctrica en materiales cristalinos aislantes. Una revisión detallada sobre el DFPT se puede encontrar en (Gonze y Vigneron, 1989; Gonze, Allan, y Teter, 1992; Gonze, 1995, 1997; Baroni, de Gironcoli, Dal Corso, y Giannozzi, 2001).

Dado que en un material cristalino los núcleos atómicos tienen una distribución periódica, determinar la contribución nuclear a la polarización macroscópica es sencillo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, nuestro desafío radica en determinar la contribución electrónica. Para empezar, supongamos un sistema aislante grande pero finito, con orbitales discretos de partículas individuales $|\psi_i\rangle$ que se anulan fuera de la muestra. Luego, a partir de la ecuación (2.38), la densidad electrónica se expresa como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.43)$$

donde la suma se realiza sobre los estados ocupados $|\psi_i\rangle$ de la banda de valencia, y el factor $f_i = 2$ puede considerarse en caso de degeneración del espín, siendo la contribución electrónica a la polarización eléctrica dada por la ecuación (2.41). Si ahora aplicamos una perturbación, asociada a un parámetro λ pequeño, de manera que las cantidades físicas como la energía, la función de onda, la densidad electrónica y otros observables pueden expresarse en términos de potencias de λ como:

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.44)$$

donde los coeficientes de la expansión de $X(\lambda)$ en términos de λ son

$$X^{(i)} = \frac{1}{i!} \left. \frac{d^i X}{d\lambda^i} \right|_{\lambda=0} \quad (2.45)$$

Entonces, para determinar la perturbación en primera orden de $|\psi_i\rangle$, expandimos el hamiltoniano, $|\psi_i\rangle$ y ε_i según la forma (2.44) y los sustituimos en la ecuación de Kohn-Sham (2.20), obteniendo la ecuación de Sternheimer (Sternheimer, 1954) en primera orden.

$$\left(H^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}\right) |\psi_i^{(1)}\rangle = -\left(H^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)}\right) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.46)$$

siendo $H^{(1)}$ la perturbación de primer orden del hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por

$$H^{(1)} = V_{ext}^{(1)} + e^2 \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.47)$$

Multiplicando la ecuación (2.46) por $\langle \psi_i^{(0)} |$ y usando la condición de ortogonalidad $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0$ tenemos que

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (2.48)$$

Con la finalidad de determinar la variación en primer orden $|\psi_i^{(1)}\rangle$ de la función de onda $|\psi_i\rangle$ consideramos

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} C_{ij}^{(1)} |\psi_j^{(0)}\rangle, \quad (2.49)$$

reemplazando (2.49) en la ecuación (2.46) y multiplicando por $\langle \psi_j^{(0)} |$ tenemos que

$$C_{ij}^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}. \quad (2.50)$$

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)} |}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} H^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.51)$$

siendo la suma todos los estados ocupados y desocupados.

Reemplazando $|\psi_i\rangle$ expandido hasta el primer orden en la ecuación (2.41), tenemos que la variación en primer orden de la polarización eléctrica, queda

$$P^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (2.52)$$

donde *c.c.* representa el complejo conjugado, y la suma es evaluada solamente sobre los estados ocupados (“estados de valencia”), siendo $f_i = 0$ para los estados excitados.

Para un sistema finito, evaluar la ecuación (2.52) es fácil, dado que los estados perturbados $|\psi_i^{(1)}\rangle$ pueden ser obtenidos de la ecuación (2.51). La siguiente tarea es aplicar el limite termodinámico y llevar el tamaño de la muestra para el infinito. En ese contexto, hacemos que los estados $|\psi_i\rangle$ ocupados o no, sean estados de Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. Sin embargo, no es permisible mantener el operador de posición \mathbf{r} en la ecuación (2.52), porque los elementos de matriz de \mathbf{r} entre las funciones de Bloch no son bien definidos. Por tanto, antes de aplicar el limite termodinámico, usamos el hecho que para una partícula $[\mathbf{r}, V(\mathbf{r})] = 0$, entonces $i\hbar\mathbf{v} = [\mathbf{r}, H]$, con ello la expansión en primer orden de la ecuación $i\hbar\mathbf{v}|\psi_i\rangle = [\mathbf{r}, H]|\psi_i\rangle$, con $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = r_\alpha|\psi_i^{(0)}\rangle$ produce una ecuación de Sternheimer equivalente a la ecuación (2.46), escrito como

$$\left(\varepsilon_i^{(0)} - H\right) Q_i |\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = Q_i (i\hbar v_\alpha) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.53)$$

donde $Q_i = 1 - |\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_i^{(0)}|$.

Con la finalidad de determinar $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle$ de la ecuación (2.53), seguimos el mismo procedimiento seguido para obtener (2.51), quedando

$$|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_j^{(0)}|}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} (i\hbar v_\alpha) |\psi_j^{(0)}\rangle. \quad (2.54)$$

Luego, usando (2.54) la ecuación (2.52) se puede escribir en la forma

$$P_\alpha^{(1)} = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_{\alpha,i} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (2.55)$$

Una propuesta similar fue hecha por primera vez en la década de 1950 por Sternheimer con el fin de evaluar las polarizabilidades atómicas (Sternheimer, 1954). Es necesario resaltar aquí que la substitución de \mathbf{r} por \mathbf{v} esencialmente produce un cambio de una formulación inicialmente basada en la carga a otra basada en la corriente. Donde las ecuaciones (2.51) y (2.55) son igualmente válidas para sistemas finitos. Para un sistema infinito, en el limite termodinámico es obligatorio considerar la velocidad

en lugar de la posición, siendo entonces la ecuación (2.55) formulada en términos de la corriente, crucial para el desarrollo de la teoría moderna de la polarización eléctrica.

Para hacer la transición de la ecuación (2.55) para un material cristalino, con condiciones de contorno periódicas, dejamos que el índice i sea identificado por índice de banda n y el vector de onda de Bloch \mathbf{k} , descartaremos también la notación (0) de las cantidades no perturbadas, de modo que, $|\psi_i^{(0)}\rangle \rightarrow |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. Entonces la ecuación (2.55) es escrito como

$$P^{(1)} = -\frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(1)} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} d\mathbf{k} + c.c., \quad (2.56)$$

donde el conteo de n es sobre los estados de la banda de valencia ocupadas del aislante y la integral es sobre la primera zona de Brillouin (BZ). En combinación con la ecuación (2.55) o (2.53), esto ofrece la solución para el problema de calcular la respuesta lineal de primer orden de la polarización a una perturbación que preserva la periodicidad del cristal.

2.7.2. Polarización y fase de Berry

En esta sección, presentamos los conceptos principales seguidos por King-Smith y Vanderbilt (Vanderbilt y King-Smith, 1993) para establecer la teoría moderna de la polarización en términos de las fases Berry de las funciones de onda de Kohn-Sham. Considerando que nuestro sistema está sujeto a una pequeña perturbación en función de un parámetro λ , de modo que el Hamiltoniano cristalino H_λ varía suavemente con λ y tiene autovectores de Bloch que satisfacen la ecuación $H_\lambda |\psi_{\lambda, n\mathbf{k}}\rangle = E_{\lambda, n\mathbf{k}} |\psi_{\lambda, n\mathbf{k}}\rangle$ (los subíndices λ a menudo se omiten en las funciones de onda para mayor claridad). Por otro lado, asumimos la aproximación adiabática para que el parámetro λ varíe lentamente con el tiempo, por lo que con la notación $\partial_\lambda = d/d\lambda$, la ecuación (2.56) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.57)$$

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

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e \dot{\lambda}}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.58)$$

Podemos decir que la variación de la polarización durante algún intervalo de tiempo es

$$\Delta \mathbf{P} = \int \mathbf{j}(t) dt \quad (2.59)$$

donde $\mathbf{j}(t)$ representa la corriente dada por la ecuación (2.58). Esta formulación es especialmente intuitiva, ya que está expresada en términos de la densidad de corriente que fluye a través del cristal a medida que el sistema atraviesa algún camino adiabático. Sin embargo, dado que $\mathbf{j} = (\partial_\lambda \mathbf{P}) \dot{\lambda}$, la ecuación (2.59) se puede escribir como:

$$\Delta \mathbf{P} = \int (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda \quad (2.60)$$

donde $\partial_\lambda \mathbf{P}$ es dado por la ecuación (2.57).

De manera general, para eliminar la energía del denominador de la ecuación (2.57), recurrimos a la teoría de perturbación $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ordinaria, introduciendo la ecuación de Schrödinger efectiva $H_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{n\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle$, donde $u_{n\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.61)$$

(El último término produce V si el potencial conmuta con \mathbf{r} , pero este no es el caso al tratar con pseudopotenciales modernos). Según la teoría de perturbaciones, el cambio de primer orden de $|\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle$ es simplemente

$$|\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{(\nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}) |u_{m\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} \quad (2.62)$$

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 matriz en el numerador de la ecuación (2.57) se convierte

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\mathbf{v}|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle = -i\hbar^{-1}\langle u_{n\mathbf{k}}|[\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}]|u_{m\mathbf{k}}\rangle = \hbar^{-1}\langle u_{n\mathbf{k}}|(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.63)$$

Entonces la ecuación (2.57) se transforma en

$$\partial_{\lambda}\mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}}|(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle \langle u_{m\mathbf{k}}|\partial_{\lambda}u_{n\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.64)$$

usando la ecuación (2.62) expresamos como,

$$\partial_{\lambda}\mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}|\partial_{\lambda}u_{n\mathbf{k}}\rangle + c.c., \quad (2.65)$$

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

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{-i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{\lambda,n\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|u_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.66)$$

como puede ser verificado tomando la derivada λ de ambos lados de la ecuación (2.66) y comparando con la ecuación (2.65). El resultado es independiente del camino particular de $\lambda(t)$ en el tiempo, y depende solo del valor final de λ , siempre que el cambio sea lento en el sentido adiabático. Siendo $\mathbf{P}(\lambda)$ la polarización en función del estado λ , ahora como $\nabla_{\mathbf{k}}(\langle u_{\lambda,n\mathbf{k}}|u_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle) = 0$, el integrando de la ecuación (2.66) es puramente imaginario, entonces olvidando λ la polarización puede ser escrita alternativamente como

$$\mathbf{P} = -\frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (2.67)$$

La ecuación (2.67) es el resultado central de la teoría moderna de la polarización. Dice que la contribución electrónica a la polarización de un material cristalino aislante puede ser expresada como una integral en la primera zona de Brillouin del operador $i\nabla_{\mathbf{k}}$, que desempeña el papel del operador \mathbf{r} en un sentido heurístico. Sin embargo, $i\nabla_{\mathbf{k}}$ no es un operador normal, sino que implica tomar la derivada del vector de estado $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ en relación con el 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 esperada para cualquier operador de la mecánica cuántica.

Para ser más exactos, a la contribución electrónica (2.67) para la polarización; se debe adicionar la contribución nuclear (o iónica)

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{1}{\Omega} \sum_s Z_s \mathbf{r}_s \quad (2.68)$$

donde la suma es sobre los átomos s con carga nuclear $Z_s e$ localizado en la posición \mathbf{r}_s en la celda unitaria de volumen Ω .

Capítulo 3

METODOLOGÍA

3.1. Ámbito de estudio

Este trabajo es independiente del lugar geográfico, ya que todo el estudio se realizó mediante simulaciones computacionales desarrolladas en el laboratorio de computación científica de la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ), utilizando computadoras con las siguientes características:

- **Marca:** Estación de trabajo Dell Precision 5860
- **Procesador:** Intel Xeon w7-2495X, 4.80GHz (24 núcleos)
- **RAM:** DDR5 ECC de 128 GB
- **Almacenamiento:** SSD NVMe de 4 TB
- **Tarjeta de video:** NVIDIA Corporation GA102GL [RTX A5500]

3.2. Tipo y nivel de investigación

3.2.1. Tipo de investigación

Este trabajo corresponde a una investigación de tipo **básica**, ya que se orienta a la generación de conocimiento teórico sobre las propiedades multiferroicas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) en su estado puro y dopados, a través de simulaciones computacionales con Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT). Según Bunge (2002) (Bunge y Sacristán, 2002), la investigación básica se caracteriza por su orientación hacia la búsqueda de explicaciones y principios generales, y se distingue de la investigación aplicada en que no tiene como finalidad resolver problemas técnicos inmediatos, sino ampliar el conocimiento teórico sobre el mundo. En este sentido, el presente trabajo se enmarca plenamente en este tipo de investigación, ya que se fundamenta en modelos teóricos y cálculos de primeros principios para predecir propiedades físicas que aún no han sido exploradas experimentalmente.

3.2.2. Nivel de investigación

El nivel de investigación de este trabajo es **explicativo**, ya que no solo busca describir o correlacionar variables, sino también comprender y explicar los fenómenos que determinan el comportamiento electrónico de materiales estudiado en su estado puro y dopados, a partir de simulaciones computacionales basadas en primeros principios. A través del análisis de resultados obtenidos con el software Quantum ESPRESSO, se pretende identificar las causas que originan cambios en propiedades electrónicas como la densidad de estados, la estructura de bandas y la polarización. Según Hernández Sampieri et al. (2014) (Sampieri, Collado, y Lucio, 2014), la investigación explicativa se enfoca en el **por qué** de los hechos, es decir, en identificar las causas que provocan los fenómenos observados. En este sentido, este trabajo se sitúa en dicho nivel al indagar, mediante herramientas teóricas y computacionales, cómo la incorporación de tierras raras afecta las propiedades fundamentales del material estudiado.

3.3. Unidad de análisis

La unidad de análisis del presente trabajo es la ferrita de bismuto (BiFeO_3) con AFM-A y G tanto en su forma pura como modificada mediante dopaje con tierras raras, las figuras se muestran en los capítulos 3 y 4.

- La figura 3.1 muestra el modelo del sistema puro, en el cual muestra las configuraciones de los ordenes antiferromagnéticos AFM-A y G que se contruyeron para el sistema puro y modificado de acuerdo al ordenamiento antiferromagnético de Néel (Néel, 1955).
- La figura 4.1(a) muestra la celda unitaria del sistema puro con AFM-A, la estructura cristalina está compuesto por 30 átomos en total, 6 átomos de hierro (3 átomos *up* y 3 átomos *down*), 6 átomos de bismuto y 18 átomos de oxígeno.
- La figura 4.8(a) muestra la celda unitaria del sistema puro con AFM-G. La figura 4.8(b) muestra la estructura cristalina del sistema modificado compuesto por 30 átomos en total, 6 átomos de hierro (3 átomos *up* y 3 átomos *down*), 18 átomos de oxígeno, 5 átomos de bismuto y 1 átomo del elemento dopante (Nd) con espín *up*, generándose así por este último un dopaje con una concentración de 16.6%.

3.4. Método computacional

Con el propósito de evaluar las propiedades multiferroicas del BiFeO_3 con arreglo antiferromagnético tipo A y G en su estado puro y dopado, así como los efectos y que producen las modificaciones incluidas, utilizamos métodos de primeros principios donde consideramos 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. Sin embargo, este problema es muy complejo y no tiene una solución general, por lo que nuestra alternativa es utilizar aproximaciones. La primera y más importante aproximación es la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite estudiar el problema electrónico y nuclear por separado. En este trabajo, para

evaluar el problema electrónico usamos la Teoría de la Funcional de Densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), implementada en el software Quantum Espresso (Giannozzi, Andreussi, Brumme, Bunau, y M Buongiorno Nardelli, 2017), un código computacional que utiliza eficientemente diferentes tipos de pseudopotenciales, en el presente estudio utilizamos pseudopotenciales ultrasuaves (del inglés *Ultrasoft*) (Vanderbilt, 1990). Como nuestro objetivo es estudiar materiales multiferroicos con dos propiedades ferroicas primarias (ferroelectricidad y ferromagnetismo en la misma fase) de estos sistemas, inducidas por la inclusión de iones de tierras raras como impurezas por sustitución de bismuto, que producen un cambio local en la distribución de la densidad de carga electrónica, usaremos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) según la propuesta de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996; Perdew, Burke, y Wang, 1996), que incluye la polarización del espín (Barth y Hedin, 1972). Además debido a que los cálculos usando la DFT no describen correctamente los electrones fuertemente correlacionados en los orbitales d y f , incluimos el potencial de Hubbard para los electrones d del hierro y los electrones f de la tierra rara utilizada en la funcional de energía total de la DFT (Anisimov y cols., 1993; Liechtenstein y cols., 1995; Cococcioni y de Gironcoli, 2005).

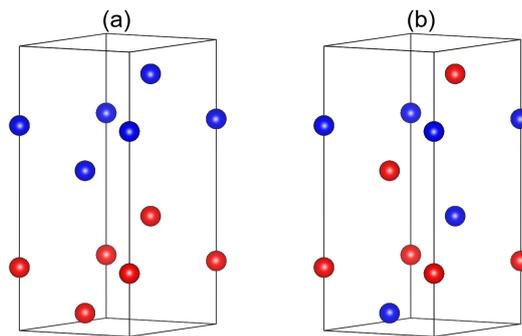
Para garantizar que los cálculos desarrollados estén en el estado fundamental, en todos los casos presentes, optimizamos primero la estructura cristalina, relajando el sistema hasta la condición de mínima energía, usando en este caso el método de aproximación de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS) (Fletcher, 2000) para determinar las posiciones atómicas que minimizan la energía en una celda unitaria, así como para determinar la forma y tamaño de la celda unitaria una vez introducida la modificación. Una vez determinada las posiciones atómicas que minimizan la energía, realizamos el cálculo auto-consistente para determinar las funciones de onda y niveles de energía de Kohn-Sham, para finalmente usar las funciones de onda y niveles de energía para evaluar las propiedades del material, utilizando resultados tales como la densidad de estados, estructura de bandas, polarización eléctrica espontánea, y otros parámetros físicos. En los cálculos auto-consistentes los parámetros utilizados son: 40.0 Ry como el cutoff (corte o límite) para las funciones de onda, 320.0 Ry como el cutoff para la energía cinética y una discretización 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 considerada en la banda de valencia por cada átomo en la celda unitaria del BiFeO₃ AFM-A y G en su estado puro esta compuesto

por 15 electrones de bismuto ($5d^{10}6s^26p^3$), 16 electrones de hierro ($3s^23p^63d^64s^2$), 6 electrones de oxígeno ($2s^22p^4$), y para el caso modificado el ión de neodimio trivalente contribuye a la banda de valencia con 11 electrones ($4f^35d^16s^2 5p^5$). En ese sentido, en los cálculos realizados la banda de valencia del BiFeO_3 AFM-A y G puro está formada por 294 electrones; en el caso del compuesto $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ AFM-A y G, con una concentración de neodimio $x = 0.16$, la banda de valencia está formada por 290 electrones, información que se encuentra contenida en los archivos de salida de los cálculos realizados para optimizar las posiciones atómicas del sistema, así como los cálculos auto-consistentes. Los resultados de las funciones de onda son utilizados para evaluar la densidad de estados (DOS), la densidad local de estados (LDOS) y la densidad de estados proyectados (PDOS). Con el fin de determinar las estructuras de bandas, la cantidad de estados considerados fue de 1.4 veces del número total de electrones que forman la banda de valencia, con la finalidad de que mayor cantidad de estados desocupados próximos a nivel de energía de Fermi sean descritos con exactitud, usándose 412 estados para el BiFeO_3 AFM-A y G puro, 406 estados para el $\text{Bi}_{0.84}\text{Nd}_{0.16}\text{FeO}_3$ con AFM-A y 450 estados para el $\text{Bi}_{0.84}\text{Nd}_{0.16}\text{FeO}_3$ con AFM-G. Los pseudopotenciales de los iones trivalentes de tierras raras se generaron usando el código `ld1.x` del Quantum Espresso.

Figura 3.1

Arreglos antiferromagnéticos de la BiFeO_3 puro.



Nota: (a) BiFeO_3 AFM tipo A. (b) BiFeO_3 AFM tipo G. Creación propia sobre la disposición de los átomos de hierro con AFMs en la celda unitaria inicial, figura creada en Vesta.

En las simulaciones realizadas para el BiFeO_3 se consideró los resultados publicados en la literatura científica, se optimizó las posiciones atómicas del material en varios patrones antiferromagnéticos, alineando los espines de los átomos de hierro en direcciones tanto paralelas como antiparalelas en la estructura cristalina. En el presente estudio, se utilizaron los arreglos antiferromagnéticos tipo A y G del BiFeO_3 representados en la figura 3.1, donde las esferas azules representan átomos de hierro con espín *up*, y las esferas rojas, átomos de hierro con espín *down*.

3.4.1. Flujo de trabajo computacional

El procesamiento de cálculos de primeros principios en esta investigación se llevó a cabo a partir de simulaciones computacionales mediante el paquete *Quantum ESPRESSO* (Giannozzi y cols., 2017), una suite (paquete) de códigos de código abierto utilizada ampliamente para cálculos de estructura electrónica basados en la Teoría de la Funcional de densidad (DFT). Este software permite modelar diversas propiedades electrónicas de materiales mediante métodos de ondas planas y pseudopotenciales.

Generación de archivos de entrada

El software utilizado en este trabajo requiere archivos de entrada en formato de texto plano. Para construir estos archivos, partimos de datos recopilados de la literatura científica, tanto de estudios teóricos como experimentales. En ellos se especifican todos los parámetros necesarios para realizar las simulaciones: la geometría de la celda, el tipo de cálculo a ejecutar (como relajaciones estructurales o cálculos de bandas electrónicas), así como los parámetros computacionales involucrados, tales como la energía de corte, la malla de puntos k y los pseudopotenciales utilizados. En este caso para nuestro estudio se partió de datos que se encuentran en el trabajo (Nagata Tejada, 2019) las cuales contienen datos relevantes del sistema puro estudiado.

Ejecutables utilizados de *Quantum ESPRESSO*

- **pw.x:** Realiza el cálculo de autoconsistencia (SCF) y el cálculo de bandas de energía.

- **bands.x:** Extrae la información correspondiente a cada una de las bandas de energía desde los archivos generados por `pw.x`.
- **plotband.x:** Grafica las bandas de energía a partir de los datos generados por `bands.x`.
- **projwfc.x:** Calcula la densidad de estados total y proyectada sobre los orbitales atómicos.
- **pp.x:** Extrae los datos correspondientes a la densidad de carga electrónica desde los archivos de salida de `pw.x`.
- **plotrho.x:** Grafica la densidad de carga en función del espacio, usando los datos procesados por `pp.x`.

Flujo de trabajo computacional realizado

El flujo de trabajo seguido para el análisis de las propiedades electrónicas y de polarización en los materiales estudiados se desarrolla a través de los siguientes pasos, utilizando los ejecutables de Quantum ESPRESSO:

1. **Proceso vc-relax con pw.x:** Se realiza la optimización simultánea del volumen y las posiciones atómicas.
2. **Proceso relax con pw.x:** Se realiza la relajación de las posiciones atómicas en una celda fija.
3. **Cálculo SCF con pw.x:** Se realiza el cálculo de autoconsistencia para obtener la densidad de carga electrónica estable del sistema.
4. **Cálculo NSCF con pw.x:** Se ejecuta un cálculo no autosuficiente para obtener la información de los estados electrónicos en una malla más densa de puntos k .
5. **Cálculo de bandas con pw.x y bands.x:** Se calcula la dispersión de bandas de energía a lo largo de trayectorias de alta simetría en el espacio recíproco, y luego se extraen los datos con `bands.x`.
6. **Gráfica de bandas con plotband.x:** Se genera la representación gráfica de la estructura de bandas utilizando los datos procesados por `bands.x`.

7. **Cálculo de densidad de estados con `projwfc.x`:** Se obtiene la densidad de estados (DOS) total y proyectada sobre cada tipo de átomo u orbital.
8. **Cálculo de densidad de carga con `pp.x`:** Se extrae la distribución de la densidad electrónica para diferentes planos o cortes del sistema.
9. **Gráfica de densidad de carga con `plotrho.x`:** Se representa gráficamente la densidad electrónica en el espacio real.

Este flujo permite no solo caracterizar la estructura electrónica del sistema, sino también obtener información esencial para calcular propiedades avanzadas como la polarización eléctrica, que depende de la distribución de carga y de las diferencias entre estados dopados y no dopados.

3.4.2. Herramientas de análisis y visualización

Se utilizaron diversas herramientas para el posprocesamiento y visualización de datos:

- VESTA y XCrySDen: visualización de estructuras cristalinas y densidad de carga.
- Python 3, con bibliotecas NumPy y Matplotlib: procesamiento numérico, gráficos de bandas, DOS, polarización.
- Ejecutables de Quantum ESPRESSO: `pw.x`, `bands.x`, `plotband.x`, `projwfc.x`, `pp.x`, `plotrho.x`.

3.4.3. Procesamiento e interpretación de resultados

Los archivos de salida de los cálculos (SCF, NSCF, DOS, bandas) fueron analizados mediante scripts en Python. Se verificó la convergencia de energía total tras la optimización estructural, y se determinaron propiedades clave como el ancho de la brecha de energía, la localización de niveles de energía y la contribución orbital cerca del nivel de Fermi.

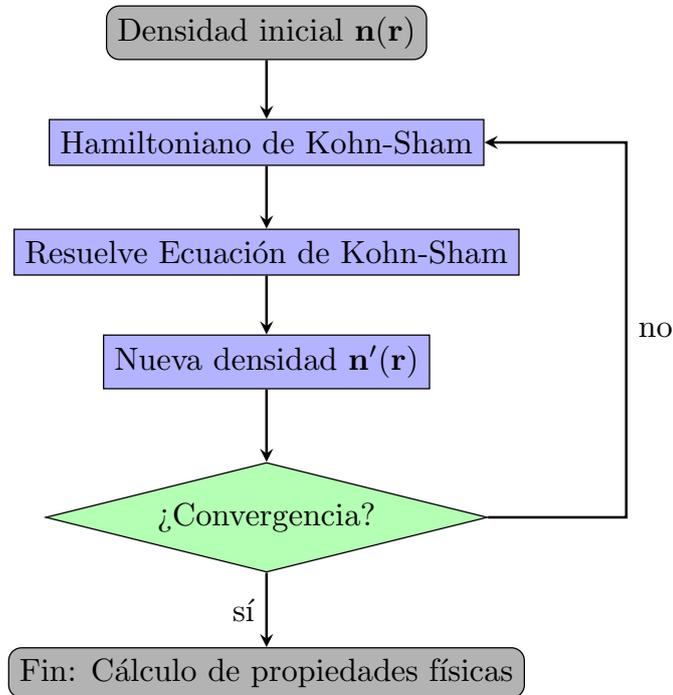
Además, se emplearon visores cristalográficos para examinar la evolución geométrica durante la relajación. Los resultados se compararon con reportes teóricos y experimentales disponibles en la literatura (Nagata Tejada, 2019), validando la consistencia de las predicciones computacionales.

3.4.4. Diagrama método autoconsistente

Los fundamentos de la DFT están definidos de manera cíclica: para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se requiere definir el potencial de Hartree y para definir este potencial se necesita conocer la densidad electrónica. Al mismo tiempo, para encontrar la densidad electrónica, se deben conocer las funciones de onda de un electrón, lo cual requiere resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Este ciclo se resuelve de manera iterativa en un proceso llamado el ciclo de autoconsistencia, denotado por el siguiente algoritmo (Kohn y Sham, 1965):

Figura 3.2

Diagrama del proceso de cálculo de campo autoconsistente.



Nota: Creación propia sobre el cálculo de campo autoconsistente.

1. Definir una densidad de prueba inicial, $n(\mathbf{r})$.
2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda de un electrón, $\psi_i(\mathbf{r})$.
3. Calcular la densidad electrónica $n'(\mathbf{r})$ definida por las funciones de onda individuales del paso 2, a través de la Ecuación 3.20.
4. Comparar $n'(\mathbf{r})$ con la densidad electrónica inicial $n(\mathbf{r})$. Si las dos densidades son iguales, entonces se ha encontrado la densidad electrónica de estado base y se puede utilizar para calcular todas las propiedades del sistema. Si las dos densidades son diferentes, se debe actualizar la densidad electrónica y repetir el proceso a partir del paso 2.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. BiFeO_3

4.1.1. Parámetros estructurales

Optimización de la Estructura Cristalina

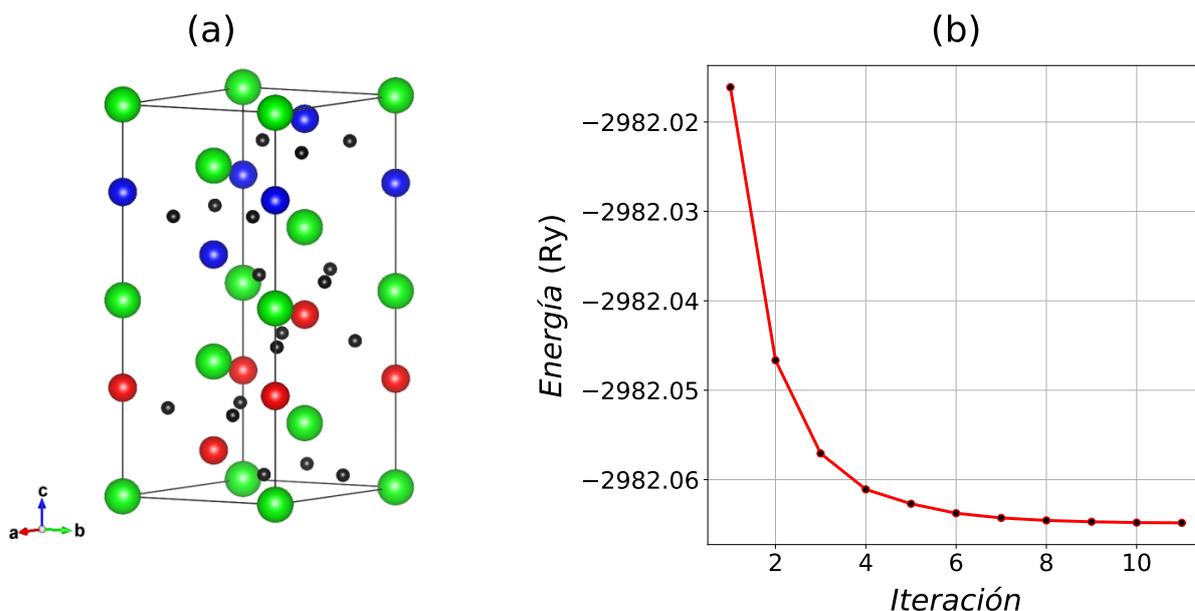
Con el objetivo de encontrar la estructura cristalina de la BiFeO_3 en el estado fundamental, para la simetría romboédrica $R3c$, consideramos los resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura, datos con los cuales construimos una configuración inicial de la estructura cristalina, que en su representación hexagonal se muestra en la figura 4.1 (a), a partir de esta configuración inicial procedemos a optimizar tanto las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria del sistema, usando el método de aproximación de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS) (Fletcher, 2000), un método cuasi-Newton que permite determinar iterativamente las fuerzas de Hellman-Feynman hasta determinar la estructura cristalina con posiciones atómicas con mínima energía, este procedimiento se realiza para todos los arreglos antiferromagnéticos puros y modificados, considerados en el presente trabajo.

En la figura 4.1 (a) las esferas de color verde representan a los átomos de bismuto, los de color azul y rojo a los átomos del hierro con espín *up* y *down* respectivamente

y los de color negro a los átomos de oxígeno. La figura 4.1 (b) representa la variación de la energía total del sistema en el proceso de optimización de la estructura cristalina de la BiFeO_3 AFM-A, donde el primer punto representa la energía mínima para la configuración inicial, una vez alcanzada esta energía mínima, se calcula las fuerzas de Helmmann-Feynman para determinar nuevas posiciones atómicas, posiciones para las cuales se determina la energía mínima representada por el segundo punto, se repite este proceso modificando las posiciones atómicas hasta encontrar una configuración de la estructura cristalina que corresponde al estado fundamental, descrita en la figura 4.1 (b) por el onceavo punto.

Figura 4.1

Estructura cristalina inicial y proceso de optimización de la estructura cristalina de la BiFeO_3 AFM-A.



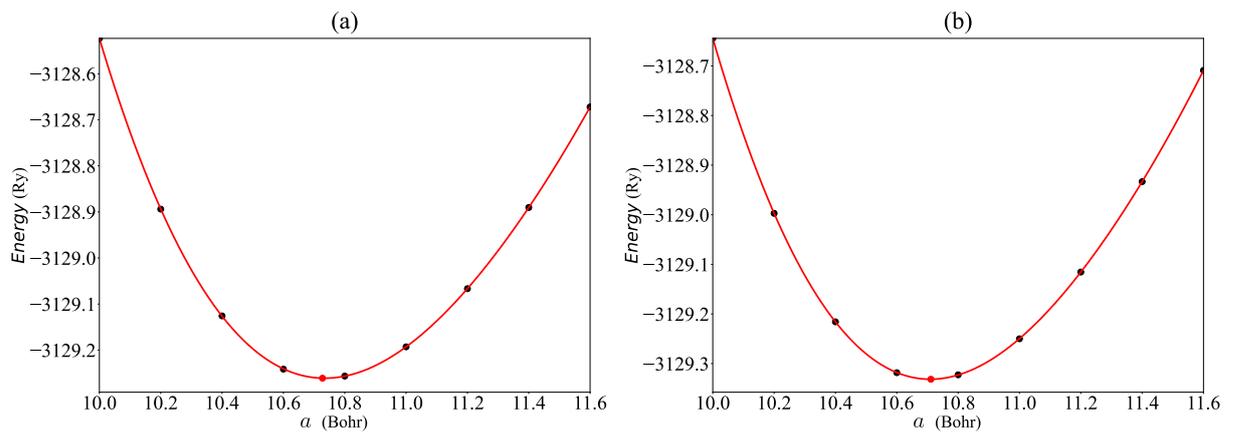
Nota: (a) Estructura cristalina inicial de la BiFeO_3 AFM-A, (b) Variación de la energía total de la BiFeO_3 AFM-A en función del número de los cambios en las posiciones atómicas, figuras graficadas usando Python3.

Ajuste del parámetro de red

Con el objetivo de asegurar que la estructura cristalina de la BiFeO_3 puro con arreglos AFM-A y G se encuentran en el estado fundamental, una vez realizada la optimización de las posiciones atómicas en la estructura cristalina inicial, procedimos a determinar el parámetro de red del sistema. Este proceso es crucial para que los resultados evaluados sean coherentes con los valores experimentales y teóricos reportados. Para llevar a cabo la tarea de determinar los parámetros de red, consideramos la configuración con posiciones atómicas optimizadas, a partir del cual realizamos un mapeo de la energía total del sistema variando los parámetros de red alrededor de los valores encontrados en la literatura, calculando en cada caso la energía total mínima a través de resolver de forma autoconsistente las ecuaciones de Kohn-Sham. Una vez encontrada la suficiente cantidad de valores de energía y parámetros de red, analizamos la variación de esta energía total en función de los parámetros de red, con la finalidad de determinar aquellos parámetros de red que producen la energía total mínima.

Figura 4.2

Ajuste de los parámetros de red de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.



Nota: Las figuras muestran la energía total en función del parámetro de red. (a) del BiFeO_3 con AFM-A y (b) con AFM-G. El ajuste de las curvas y las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3.

Los puntos negros en la figura 4.2 representan la variación de la energía total mínima obtenida en función de los diferentes valores del parámetro de red utilizado. Usando los puntos encontrados se realizó un ajuste de curvas considerando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (Murnaghan, 1944; Birch, 1947), descrita en la figura 4.2 por las curvas en color rojo. La figura 4.2 (a) muestra la variación de la energía total en función del parámetro a para la BiFeO_3 con AFM-A, encontrándose la energía mínima del sistema $E_{\text{tot mín}} = -3129.25300702$ Ry para $a = 10.727$ Bohr, del mismo modo encontramos que en la figura 4.2 (b) la energía total mínima para la BiFeO_3 con arreglo AFM-G ocurre para el parámetro de red $a = 10.711$ Bohr con $E_{\text{tot mín}} = -3129.32679858$ Ry, en cada caso se observa que el parámetro de red a con el cual cristaliza el material es descrito por el valor mínimo de la energía total y tienen valores coherentes con los resultados teóricos y experimentales reportados en las publicaciones científicas. Estos valores del parámetro de red encontrados son resumidos en la tabla 4.1, considerando que la BiFeO_3 tiene el grupo espacial R3c. Cabe mencionar que manera análoga se calculó el parámetro c para ambos sistemas manteniendo fijo el parámetro a .

Tabla 4.1

Parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.

Tipo	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volumen (Å^3)	μ_B (Fe)
AFM-A(Calculados)	5.68	14.17	395.91	4.00
AFM-G(Calculados)	5.67	14.15	393.96	3.95
AFM-A(Nagata Tejada, 2019)	5.65	14.16	391.58	4.19
AFM-G(Nagata Tejada, 2019)	5.64	14.07	387.55	4.05
Exp(Lu y cols., 2010)	5.58	13.90	374.81	-

Nota: La tabla muestra los parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G. Los valores calculados son coherentes con la literatura publicada.

Además de los parámetros de red a y c determinados, en la tabla 4.1 mostramos los momentos magnéticos μ_B del hierro en la BiFeO_3 AFM-A y AFM-G, obtenidos a partir de los cálculos auto-consistentes, los mismos que también concuerdan con una diferencia de alrededor del 5% con los datos teóricos encontrados (Nagata Tejada,

2019), y presentan una diferencia de 1.76% del valor experimental reportado (Lu y cols., 2010), situación similar se encuentra calculados para el momento magnético del hierro, donde nuestros resultados calculados para la BiFeO₃ AFM-A y AFM-G difieren en 4.53% y 2.45% respecto al valor reportado (Nagata Tejada, 2019).

4.1.2. Estructura de bandas

Un vez determinada los parámetros de red presentados en la tabla 4.1, y optimizado las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria, procedemos a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de forma auto-consistente determinando las funciones de onda y niveles del energía que corresponden al estado fundamental, con dichos resultados evaluamos la densidad de estados, la densidad local de estados, la densidad de carga, la estructura de bandas, entre otras propiedades que nos permiten explicar y comprender las propiedades electrónicas que presenta la BiFeO₃ en sus configuraciones AFM-A y AFM-G, tales como su naturaleza dieléctrica expresada por la brecha de energía, la magnetización del material que nos permite verificar su naturaleza antiferromagnéticas y su propiedad ferroeléctrica descrita por la polarización espontánea. En este contexto, los valores usados en el archivo de entrada para la BiFeO₃ AFM-A son $ibrav = 4$ para describir la estructura hexagonal con $celldm(1) = 10.727$ bohr que describe al parámetro de red a y $celldm(3) = 2.49471830$ bohr que representa la relación c/a , de la misma forma para la BiFeO₃ AFM-G se utiliza $celldm(1) = 10.711$ bohr y $celldm(3) = 2.49735449$ bohr. Usando en todos los casos la aproximación PBE(Perdew, Burke, y Wang, 1996) para la energía de intercambio y correlación, descrito con pseudo potenciales de tipo ultrasuaves, incluyendo además el potencial de Hubbard U para describir las interacciones coulombianas entre los electrones d del hierro presentes en el material.

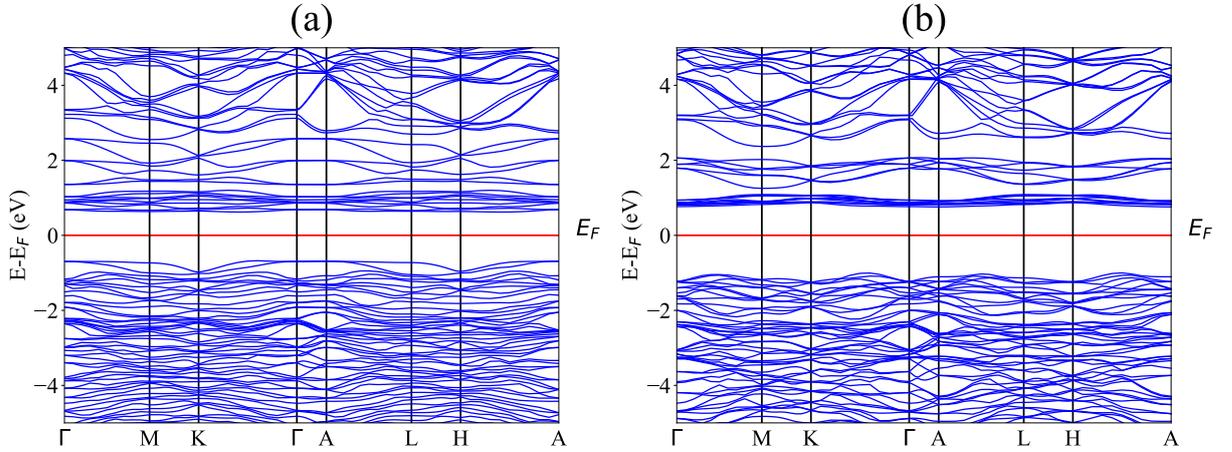
BiFeO₃ AFM-A y G

En la figura 4.3 se presenta las estructuras de bandas de energía de la BiFeO₃ AFM-A y G, obtenidas a partir de los niveles de energía de Kohn-Sham calculadas, y considerando los principales puntos de simetría en la primera zona de Brillouin $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$, en dichas representaciones en el eje vertical la energía es dada respecto a la energía de Fermi ($E - E_F$) eV. Para la BiFeO₃ AFM-A,

el nivel de energía más alto de la banda de valencia se encuentra en 10.644 eV con un vector de onda $(0.133332, 0.230938, 0.000000)$ en la primera zona de Brillouin, entre los puntos K y Γ , mientras que el nivel de energía desocupada, que corresponde a la menor energía en la banda de conducción se encuentra en 11.943 eV con un vector de onda $(0.199998, 0.346407, 0.000000)$, resultando en una brecha de energía indirecto calculado de 1.299 eV. Para la BiFeO_3 AFM-G, el nivel de energía más alto de la banda de valencia está en 10.425 eV con un vector de onda $(0.166665, 0.288672, 0.200308)$, entre los puntos K y Γ y el menor nivel de energía de la banda de conducción es 12.185 eV en el punto A de la primera zona de Brillouin, proporcionando una brecha de energía indirecto de 1.760 eV. Estos valores de brechas de energía son cercanos a los reportados en otras investigaciones (Ju, Cai, y Guo, 2009; Nagata Tejada, 2019; Lee y cols., 2012) las cuales se muestran en la tabla 4.2.

Figura 4.3

Estructura de bandas de energía de la BiFeO_3 AFM-A y G puro.



Nota: (a) Estructura de bandas de energía de la BiFeO_3 con AFM-A y (b) con AFM-G, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de la soluciones de la ecuacion de Kohn-Sham.

En las estructuras de bandas de la BiFeO_3 de la figura 4.3, observamos que en la banda de conducción existen energías para las cuales existe una alta localización de los niveles de energía, los cuales ocurren para la BiFeO_3 AFM-A alrededor de los valores de energía $E - E_F = 1.0$ eV, mientras que una situación similar se encuentra para la BiFeO_3

AFM-G alrededor de las energías $E - E_F = 0.8$ eV, junto con pequeños intervalos de energía no permitidos en torno a las energías $E - E_F = 1.2$ eV y $E - E_F = 2.2$ eV. Los valores de las brechas de energía calculados para la BiFeO₃ AFM-A y G son 1.299 eV y 1.760 eV respectivamente, y fueron obtenidos de la diferencia del nivel de energía con menor valor de la banda de conducción y el nivel de energía mas alto ocupado en la banda de valencia. Estos resultados de las brechas no nulos, nos garantizan un comportamiento dieléctrico de la BiFeO₃ en ambas configuraciones, además se observa que estos valores son coherentes con los resultados teóricos y experimentales publicados en la literatura (Nagata Tejada, 2019; Ju y cols., 2009; Irfan y cols., 2017).

Tabla 4.2

Brecha de energía calculados de la BiFeO₃ AFM-A y G puro.

Tipo	E_g (eV)
AFM-A(Calculado)	1.299
AFM-G(Calculado)	1.760
AFM-A(Nagata Tejada, 2019)	1.4
AFM-G(Nagata Tejada, 2019)	1.8
Exp(Ju y cols., 2009)	1.9
Exp(Irfan y cols., 2017)	2.08

Nota: La tabla muestra las brechas de energía calculadas para la BiFeO₃ AFM-A y G. Los valores calculados son coherentes con la literatura publicada.

4.1.3. DOS y LDOS

Por otra parte considerando las funciones de onda de Kohn-Sham de que resultan de la solución auto-consistente determinamos la densidad de estados (DOS) y la densidad local de estados (LDOS), utilizando el ejecutable *projwfc.x* del software Quantum Espresso, que produce valores de LDOS para cada uno de los orbitales asociados a cada átomo, en tal sentido con la finalidad de encontrar los LDOS asociados a cada átomo presente en la estructura cristalina desarrollamos un programa en python para

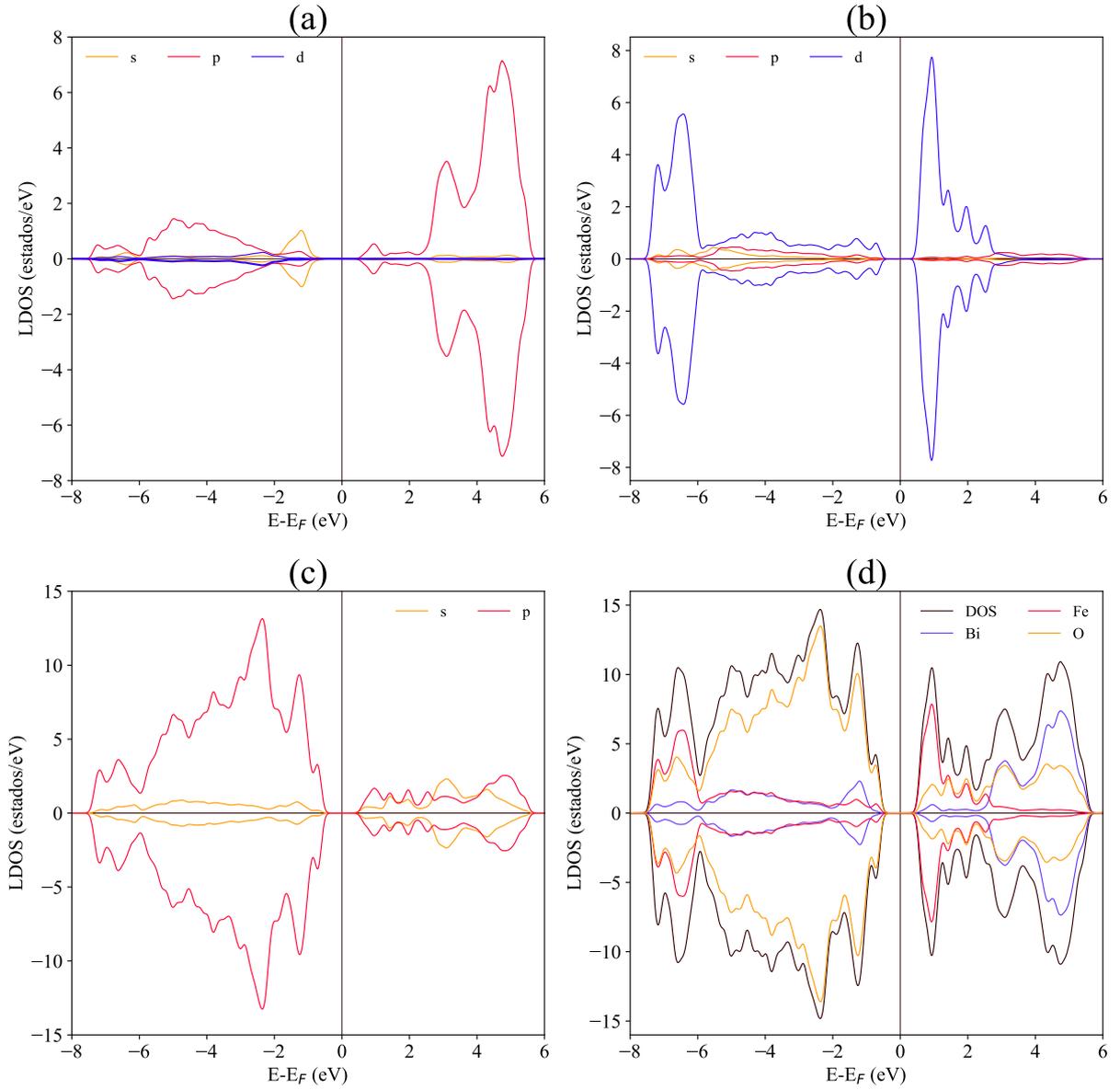
los LDOS totales para cada tipo de átomo, para luego representarlos gráficamente en las figuras 4.4 y 4.5 en función de las energías $E - E_F$, representado la línea vertical en $E - E_F = 0.0$ eV el nivel de energía de Fermi. En dichas figuras la densidad de estados asociados a los electrones con espín *up* con valores positivos en el eje vertical y la densidad de estados asociados a los electrones con espín *down* son representados con valores negativos.

BiFeO₃ AFM-A

La figura 4.4 (a) ilustra la densidad local de estados del bismuto, calculada para cada uno de los orbitales *s*, *p* y *d*. En la banda de conducción, respecto a la densidad de estados de electrones con espín *up*, se observa que hasta una energía de $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados se mantiene inferior a 1 estado/eV y está compuesta principalmente por el orbital *p*, mientras que los estados con orbitales *s* y *d* tienen una contribución muy pequeña para los estados con menor energía de la banda de conducción. A partir de $E - E_F = 2.5$ a $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados varía entre 2 y 7 estados/eV, alcanzando su punto más alto alrededor de $E - E_F = 5.0$ eV. En este rango de energía, los estados con orbital *p* son los dominantes, en comparación con los orbitales *s* y *d*. Más allá de este punto, la densidad de estados disminuye rápidamente y se vuelve prácticamente nula. En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín *up*, se puede ver que cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -2.0$ eV, los estados con orbital *s* presentan la mayor contribución a los niveles de energía de la banda de valencia con mayor energía, seguidos por los del orbital *p*, mientras que los del orbital *d* tiene una contribución insignificante para dichos valores de energía. A partir de $E - E_F = -2.0$ eV, la densidad de estados con orbital *p* predomina, alcanzando un máximo de 2 estados/eV en $E - E_F = -5.0$ eV. En -6.0 eV, la densidad de estados con orbital *p* se incrementa, llegando casi a 1 estado/eV en el intervalo de $E - E_F = -6.0$ hasta $E - E_F = -7.5$ eV, las densidades de estados asociados con orbitales *s* y *d* son casi insignificantes. Para valores menores y próximos de $E - E_F = -7.5$ eV, todas las densidades de los orbitales son prácticamente nulas, dando origen a la presencia de pequeños intervalos de energía prohibida en torno a los valores de $E - E_F = -2.0$ y $E - E_F = -6.0$ eV, que hacen que la banda de valencia no sea continua. Es importante señalar que estas observaciones son similares para los estados de electrones con espín *down* tanto en la banda de valencia como en la de conducción, demostrando un comportamiento simétrico.

Figura 4.4

DOS y LDOS de la BiFeO₃ AFM-A puro.



Nota: (a) LDOS para los orbitales s , p , d del bismuto, (b) LDOS para los orbitales s , p , d del hierro, (c) LDOS para los orbitales s , p del oxígeno y (d) DOS y LDOS total de cada elemento, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La figura 4.4 (b) muestra detalladamente la densidad local de estados del hierro asociado a los orbitales s , p y d . En la banda de conducción, respecto a los estados de electrones con espín up , se observa que cerca del nivel de Fermi hasta una energía de $E - E_F = 1.0$ eV, la densidad de estados con orbital d es la más alta, alcanzando valores de hasta 8 estados/eV, mientras que los otros orbitales tienen una contribución insignificante en dicho intervalo de energías. En el rango de energías $E - E_F = 1.0$ a $E - E_F = 3.0$ eV, la densidad de estados con orbital d disminuye gradualmente hasta casi 1 estado/eV; en dicho intervalo, la densidad de estados con orbitales s y p siguen siendo inferiores. Desde $E - E_F = 3.0$ eV en adelante, las densidades de estados con orbitales s , p y d se mantienen por debajo de 1 estado/eV. En la banda de valencia para los estados de electrones con espín up , se observa que desde el nivel de Fermi hasta $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados con orbital d predomina, aunque se mantiene por debajo de 1 estado/eV, y la densidad de los otros orbitales es casi equivalente. A partir de $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados con orbital d aumenta significativamente, alcanzando un máximo de 6 estados/eV en $E - E_F = -6.5$ eV, con densidades muy bajas para los otros orbitales. La densidad del orbital d desciende a casi nula en $E - E_F = -7.5$ eV, mientras los otros estados con orbitales restantes siguen con una mínima densidad. Más allá de este punto, la densidad de estados es prácticamente nula. Se encuentran resultados similares para los estados de electrones con espín $down$, presentando la figura un comportamiento simétrico.

La figura 4.4 (c) presenta la densidad local de estados asociada a los orbitales s y p del oxígeno. En la banda de conducción, respecto a los estados de electrones con espín up y $down$, se observa que la densidad de estados con orbital p es la dominante alcanzando como máximo 3 estados/eV, mientras la densidad de estados con orbital s se mantienen inferiores excepto en el intervalo de energías $E - E_F = 2.5$ a $E - E_F = 4.0$ eV que alcanza y supera a la densidad de estados de p . Desde $E - E_F = 5.5$ eV en adelante, las densidades de estados de ambos orbitales son nulas. En la banda de valencia, la densidad de estados con orbital p es la predominante, alcanzando aproximadamente 13 estados/eV. Al alejarnos del nivel de Fermi, se observan picos claros de densidad de estados con orbital p en $E - E_F = -1.0$, -2.5 , -5.0 y -6.5 eV, con valores de 9, 13, 7 y 4 estados/eV, respectivamente, siendo el pico más alto en $E - E_F = -2.5$ eV. Para energías menores a $E - E_F = -7.5$ eV encontramos un intervalo de energías prohibida para los electrones del oxígeno.

La figura 4.4 (d) muestra la densidad total de estados del sistema, descrita por la curva en color negro y la densidad local de estados para cada elemento que compone la BiFeO_3 . En la banda de conducción, respecto a los estados de electrones con espín

up y *down*, se observa que desde cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados total del hierro es la predominante, alcanzando 8 estados/eV en $E - E_F = 1.0$ eV, seguida por las densidades del bismuto y oxígeno con 2 y 1 estados/eV respectivamente. También se observa una pequeña brecha de energía donde la densidad local de estados de cada elemento desciende. Entre $E - E_F = 2.5$ y $E - E_F = 3.5$ eV, la densidad de estados total del bismuto y oxígeno aumenta hasta 3 estados/eV en $E - E_F = 3.0$ eV, mientras la del hierro decae aún más. Desde $E - E_F = 3.5$ a $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad local de estados del bismuto y oxígeno sigue aumentando, alcanzando 8 y 3 estados/eV respectivamente, mientras que la del hierro decae aún más. A partir de $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados total de cada elemento es prácticamente nula. En la banda de conducción, existen dos brechas de energía en $E - E_F = 2.5$ y $E - E_F = 3.5$ eV, lo que hace que la banda no sea continua, la cual se puede visualizar y corroborar tanto en la figura 4.4(d) y en la estructura de bandas de la BiFeO₃ AFM-A figura 4.3 (a). En la banda de valencia, respecto a los estados de electrones con espín *up*, se observa que desde cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados total del oxígeno es la predominante, fluctuando entre 2 y 14 estados/eV, mientras que la densidad de estados total del bismuto y hierro fluctúan por debajo de 2 estados/eV. Cabe indicar que la densidad de estados total del hierro y bismuto son casi equivalentes en dicho intervalo. A partir de $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados total del hierro supera a la de los otros elementos, alcanzando aproximadamente 6 estados/eV en $E - E_F = -7.0$ eV, seguida por la densidad de estados total del oxígeno con 3 y 4 estados/eV, mientras que los estados de bismuto tienen una densidad por debajo de 1 estado/eV.

BiFeO₃ AFM-G

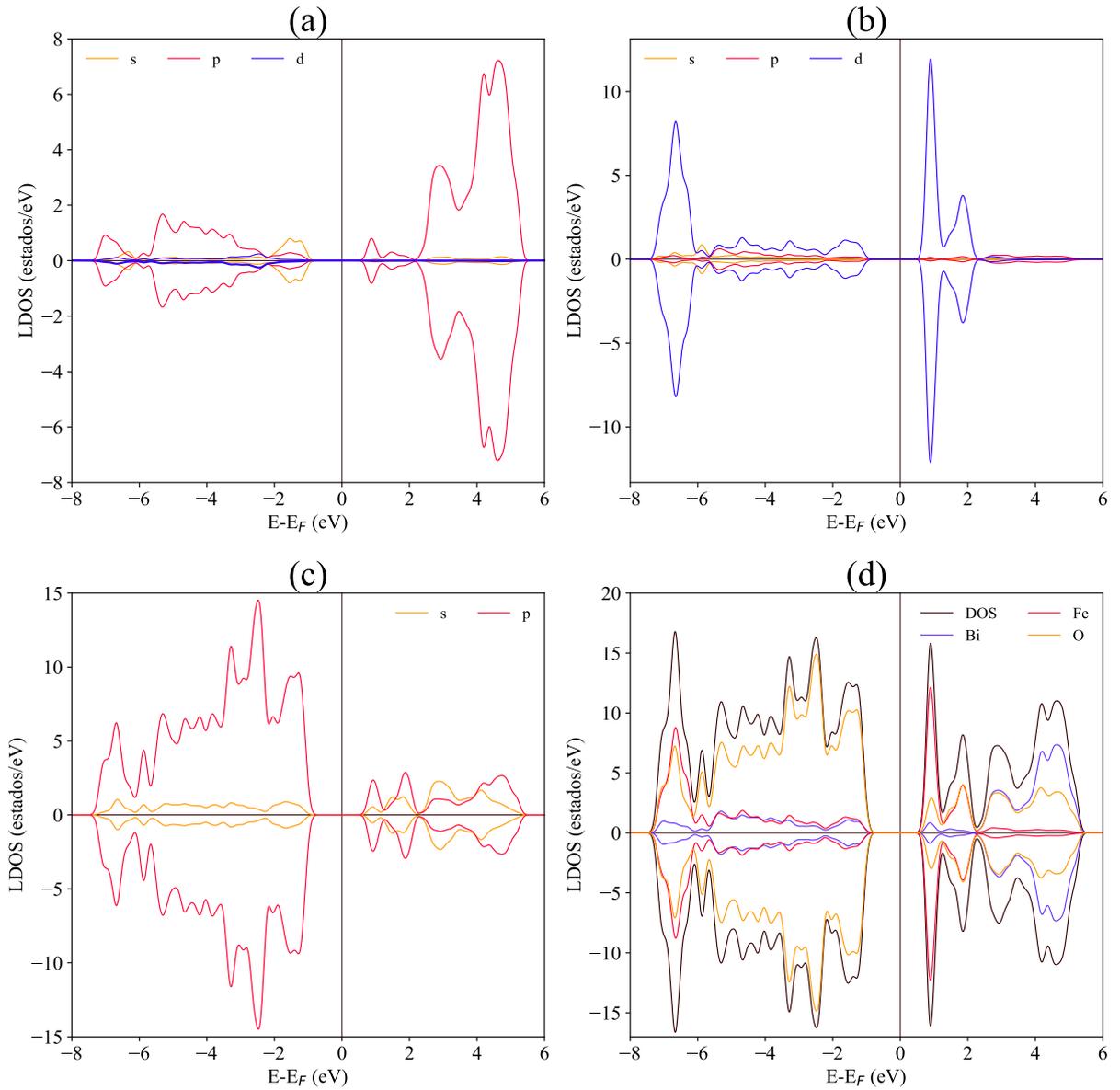
Los resultados encontrados para la densidad de estados LDOS y DOS para la BiFeO₃ con AFM-G se muestran en la figura 4.5, donde la figura 4.5 (a) muestra la densidad local de estados asociado a los orbitales *s*, *p* y *d* del bismuto, para electrones con espín *up* (valores positivos) y *down* (valores negativos). En la banda de conducción, se observa que cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 2.0$ eV, existe una pequeña densidad de estados, predominando los estados con orbital *p*, mientras que los orbitales *s* y *d* presentan una densidad casi nula. De $E - E_F = 2.0$ a $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados con orbital *p* aumenta considerablemente, superando los 7 estados/eV en $E - E_F = 4.5$ eV, su máximo en esta banda. En contraste, las densidades de estados con orbitales *s* y *d* siguen siendo casi nulas. A partir de $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad

de estados con orbitales s , p y d es nula, también se observa una pequeña brecha de energía en torno a $E - E_F = 2.0$ eV. En la banda de valencia, cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -2.0$ eV, la densidad de estados con orbital s predomina, seguida por la densidad de estados con orbital p y d que tienen una contribución despreciable. En este intervalo de energía, el valor máximo es 1 estado/eV. De $E - E_F = -2.0$ a $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados con orbital p domina, alcanzando un máximo de 2 estados/eV, mientras que los demás orbitales presentan una densidad casi nula. Alrededor de $E - E_F = -6.5$ eV, hay un pequeño intervalo donde la densidad de estados de todos los orbitales es prácticamente nula. Desde este punto hasta $E - E_F = -7.5$ eV, hay una contribución del orbital p que llega a 1 estado/eV como máximo, mientras que la contribución de los demás orbitales es casi nula. A partir de $E - E_F = -7.5$ eV hacia la izquierda, existe un banda de energía prohibida.

La figura 4.5 (b) muestra la densidad local de estados del hierro para los orbitales s , p y d . En la banda de conducción para los estados de electrones con espín up y $down$, cerca del nivel de Fermi hasta aproximadamente $E - E_F = 2.0$ eV, la densidad de estados con orbital d presenta dos picos máximos, en $E - E_F = 1.0$ y $E - E_F = 1.5$ eV, con valores de 12 y 4 estados/eV respectivamente, siendo el primer pico el de mayor alcance. En este dominio, los orbitales s y p tienen una densidad casi nula. A partir de $E - E_F = 2.0$ eV hacia la derecha, la densidad de estados tiene valores muy pequeños. En la banda de valencia, desde cerca del nivel de Fermi hasta aproximadamente $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados con orbital d predomina ligeramente, mientras que los demás orbitales presentan una densidad inferior. De $E - E_F = -6.0$ a $E - E_F = -7.5$ eV, la densidad de estados con orbital d asciende, alcanzando cerca de 8 estados/eV en $E - E_F = -6.5$ eV, mientras que los demás orbitales continúan con una densidad aun más pequeña. A partir de $E - E_F = -7.5$ eV hacia la izquierda, las densidades de estados de los distintos orbitales son prácticamente nulas, indicando la presencia de una banda de energía prohibida.

Figura 4.5

DOS y LDOS de la BiFeO₃ AFM-G puro.



Nota: (a) LDOS para los orbitales s , p , d del bismuto, (b) LDOS para los orbitales s , p , d del hierro, (c) LDOS para los orbitales s , p del oxígeno y (d) DOS y LDOS total de cada elemento, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La figura 4.5 (c) muestra la densidad local de estados del oxígeno para los orbitales s y p . En la banda de conducción para los estados de electrones con espín up y $down$, la densidad de estados con orbital p predomina, alcanzando aproximadamente 3 estados/eV en el intervalo desde cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 5.5$ eV. Se observan varios picos de densidad en $E - E_F = 1.0, 2.0$ y 5.0 eV. Los estados con orbital s presentan una densidad ligeramente menor. A partir de $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados de ambos orbitales es prácticamente nula. En la banda de valencia, se observa un comportamiento similar, siendo la densidad de estados con orbital p muy superior a la de los estados con orbital s . Desde cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -7.5$ eV, la densidad de estados con orbital p alcanza un máximo de aproximadamente 15 estados/eV en $E - E_F = -2.5$ eV, mientras que la densidad de estados con orbital s es pequeña, con un máximo de 1 estado/eV. A partir de $E - E_F = -7.5$ eV hacia la izquierda, existe la presencia de una banda de energía prohibida.

La figura 4.5 (d) muestra la densidad de estados total del sistema (línea negra) y la densidad de estados total para cada elemento que compone a la BiFeO_3 . En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín up y $down$, se observa que cerca del nivel de Fermi a $E - E_F = 1.5$ eV aproximadamente que la densidad de estados total del hierro es predominante, alcanzando un máximo de aproximadamente 12 estados/eV. El oxígeno tiene una densidad máxima de 3 estados/eV, seguido por el bismuto con 1 estado/eV. En el rango de $E - E_F = 1.5$ a $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados del hierro y oxígeno presentan valores similares, con un máximo de 4 estados/eV, mientras que el bismuto tiene una densidad pequeña. De $E - E_F = 2.5$ a $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados del bismuto alcanza aproximadamente 7 estados/eV, siendo superior a la de los otros elementos. El oxígeno alcanza un máximo de 4 estados/eV y el hierro es prácticamente nulo. También se observan dos brechas de energía en $E - E_F = 1.5$ y $E - E_F = 2.5$ eV, lo que hace que esta banda no sea continua. En la banda de valencia, por debajo del nivel de Fermi a $E - E_F = -6.0$ eV, el oxígeno posee la mayor densidad de estados con 15 estados/eV, seguido por el hierro y bismuto con un máximo de 2 estados/eV. De $E - E_F = -6.0$ a $E - E_F = -7.5$ eV, el hierro alcanza 9 estados/eV, seguido por el oxígeno con una densidad máxima de 7 estados/eV y el bismuto con 1 estado/eV. A partir de $E - E_F = -7.5$ eV hacia la izquierda existe la presencia de una banda de energía prohibida.

4.1.4. Polarización eléctrica

Una cantidad crucial en nuestro estudio para determinar la naturaleza ferroeléctrica de las composiciones es la polarización eléctrica espontánea. Un material ferroeléctrico, además de la propiedad dieléctrica descrita por la presencia de una brecha de energía, tabla 4.2, debe presentar una polarización espontánea que pueda ser invertida por la aplicación de un campo eléctrico externo. Para calcular la polarización eléctrica espontánea P_s , que confirma la naturaleza ferroeléctrica, utilizamos la teoría moderna de la polarización, descrita en la sección 3.4 para dicho cálculo, una vez asegurada la existencia del brecha de energía, realizamos primero una solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham, luego usando los resultados de las funciones de onda evaluamos las componentes de la polarización espontánea en cada una de las direcciones de los vectores base de la red cristalina, utilizando la opción `lberry = .true.` en los archivos de entrada para los cálculos `nscf`.

BiFeO₃ AFM-A y G

La tabla 4.3 resume los resultados de la polarización eléctrica espontánea P_s calculados para la BiFeO₃ AFM-A y G hexagonal puro. La brecha de energía para ambos casos se presentan en la tabla 4.2, los mismos que son verificados en las estructuras de bandas en las figuras 4.3, aseguran la propiedad dieléctrica. La dirección de la polarización espontánea es descrita por vectores unitarios \hat{u}_P . la BiFeO₃ AFM-A presenta una polarización espontánea de $12.000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en la dirección $(-0.007, 0.004, -1.000)$, lo que sugiere que la polarización de este sistema tiene una mayor tendencia hacia la dirección negativa de \hat{z}_P . Por otro lado, la BiFeO₃ AFM-G presenta una polarización espontánea de $14.838 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en la dirección $(0.002, -0.001, 0.999)$, indicando una tendencia hacia la dirección positiva de \hat{z}_P . Estos resultados de la polarización eléctrica espontánea nos permiten confirmar la naturaleza ferroeléctrica de la BiFeO₃, coherente con la dirección [111] de la estructura romboédrica R3c, presentando la configuración AFM-G una propiedad ferroeléctrica mas fuerte que la configuración AFM-A.

Tabla 4.3

Polarización eléctrica de la BiFeO₃ AFM-A y G puro.

Tipo	P_s $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\hat{\mu}_p$
AFM-A(Calculado)	12.000	(-0.007, 0.004, -1.000)
AFM-G(Calculado)	14.838	(0.002, -0.001, 0.999)

Nota: La tabla muestra los valores de la polarización espontánea en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ de la BiFeO₃ AFM-A y G, siendo $\hat{\mu}_p$ la dirección.

4.1.5. Densidad de carga

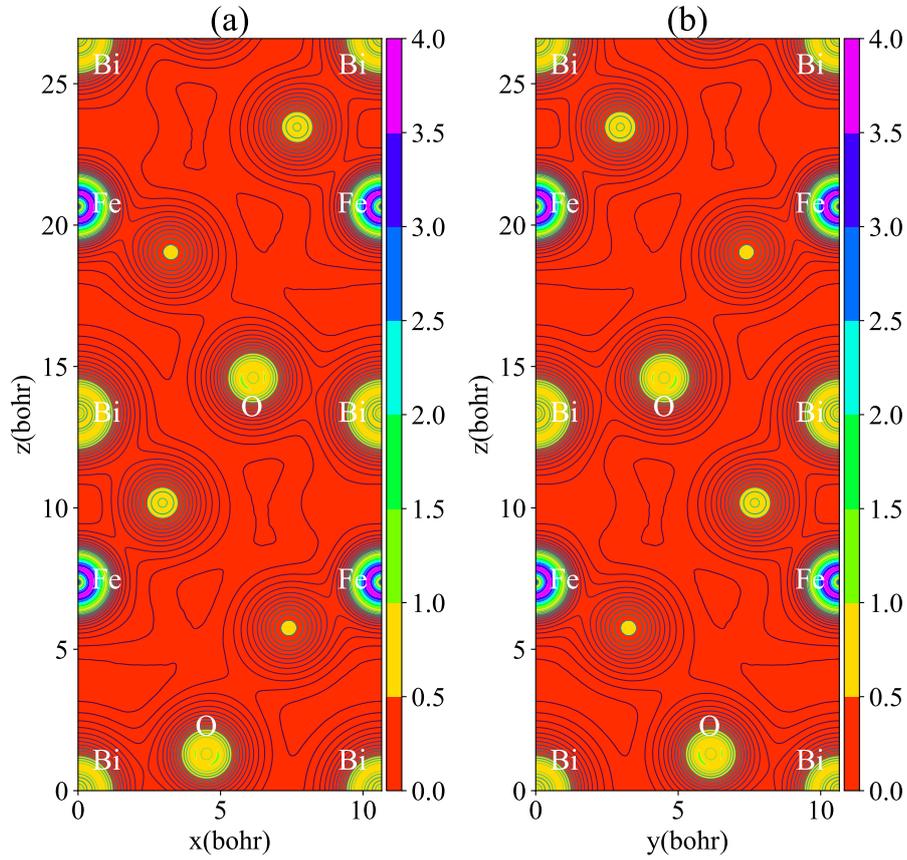
BiFeO₃ AFM-A y G

Una vez obtenidas funciones de onda y los autovalores de energía en el estado fundamental al resolver la ecuación de Kohn-Sham, determinamos las densidades de carga para la BiFeO₃ AFM-A y G proyectadas sobre los planos cristalinos (100) y (010), se presentan en las figuras 4.6 y 4.7 respectivamente.

La figura 4.6 (a) muestra la densidad de carga de la BiFeO₃ AFM-A sobre el plano cristalino (100) y la 4.6 (b) la densidad de carga sobre el plano cristalino (010). En ambas figuras los átomos que llevan etiqueta representan a los átomos que se encuentran sobre el plano cristalino, la barra de colores muestra la intensidad de la carga por átomo, donde se observa que las interacciones Fe-O y Bi-O son las que producen principalmente la estabilidad de la estructura cristalina, ello es observado también en las superposiciones de la densidad de estados LDOS en la banda de valencia en el intervalo de energías de $E - E_F = -7.5$ eV hasta $E - E_F = -0.5$ eV, como muestra la figura 4.4, del mismo modo las ubicaciones en las cuales se encuentra distribuidos los oxígenos son una muestra de las distorsiones octaédricas FeO₆, hecho que justifica la dimensión de la celda unitaria considerada para las simulaciones.

Figura 4.6

Densidad de carga de la BiFeO₃ AFM-A puro.

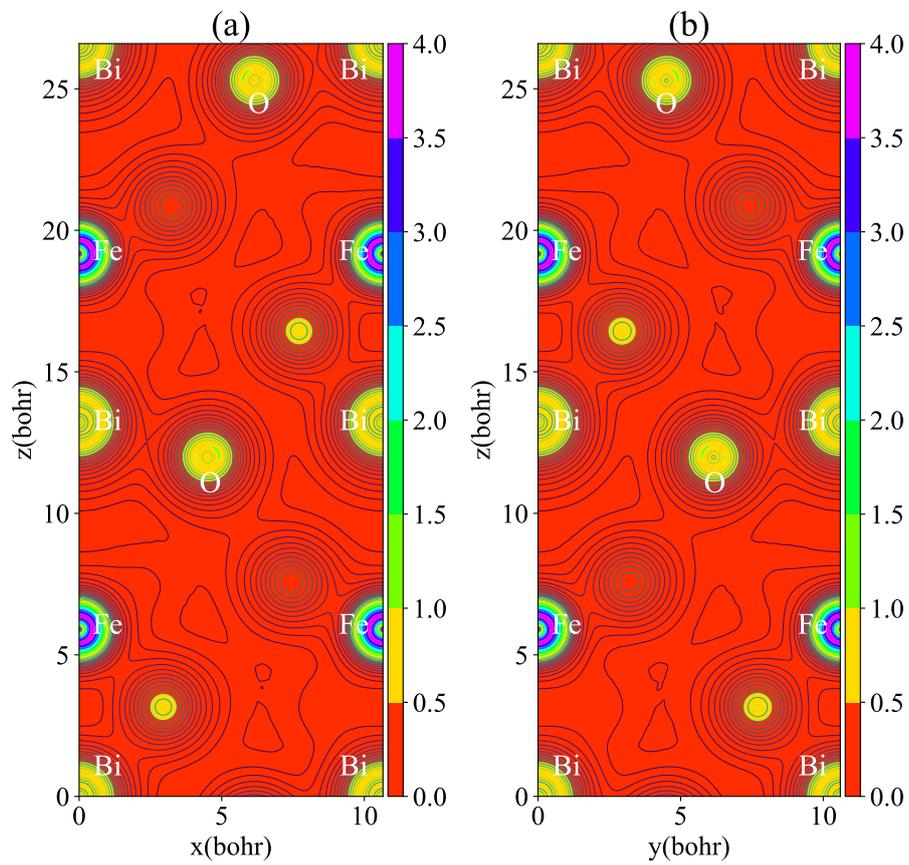


Nota: La figura: (a) sobre el plano cristalino (100). (b) sobre el plano cristalino (010). Las figuras mostrados fueron graficadas usando python3.

Por otro lado, la figura 4.7 (a), muestra la densidad de carga en escala de colores para la BiFeO₃ AFM-G sobre el plano cristalino (100) y la 4.7 (b) la densidad de carga sobre el plano cristalino (010). Los átomos etiquetados en la figura se encuentran sobre plano cristalino, las curvas de nivel nos permiten observar las interacciones Fe-O y Bi-O, los que dan origen a la estabilidad de la estructura cristalina así como las propiedades físicas del material, ello es observado también en las superposiciones de la densidad de estados LDOS en la banda de valencia en el intervalo de energías de $E - E_F = -7.5$ eV hasta $E - E_F = -0.5$ eV, como muestra la figura 4.5, del mismo modo las ubicaciones en las cuales se encuentra distribuidos los oxígenos son una muestra de las distorsiones octaédricas FeO₆.

Figura 4.7

Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-G puro.



Nota: La figura: (a) sobre el plano cristalino (100). (b) sobre el plano cristalino (010).

Las figuras mostrados fueron graficadas usando python3.

4.2. $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$

4.2.1. Parámetros estructurales

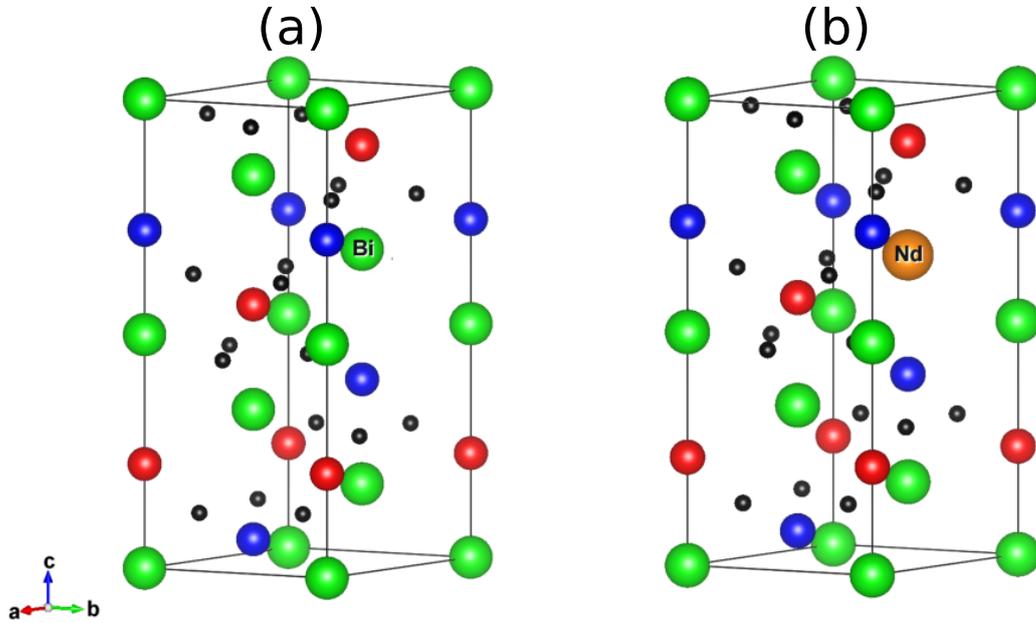
Optimización de la estructura cristalina

Para determinar los parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado, representados por $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ para la configuración AFM-A y G respectivamente, donde x es la concentración de modificadores por sustitución del bismuto con tierras raras, se siguió un tratamiento equivalente que para la BiFeO_3 puro. Es decir primero, se procedió a la optimización de la estructura cristalina permitiendo que tanto la forma y dimensiones de la celda unitaria puedan variar, junto con las posiciones atómicas. Para este proceso de optimización usamos la opción “*calculation = vc-relax*” considerando como estructura inicial la estructura optimizadas de la BiFeO_3 AFM-A y G, en el cual realizamos la sustitución de un átomo de bismuto por uno de neodimio Nd^{3+} debido a que presenta algunas características similares al ion Bi^{3+} , como es el caso de radio atómico.

Con esta sustitución se encuentra que la concentración de dopantes es de 16.6%, para ambos casos de configuraciones AFM-A y AFM-G, siendo el sistema modificado descrito por $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$. El modelo de la estructura cristalina obtenida para el sistema puro y modificado para el caso AFM-G se muestra en la figura 4.8, de los cuales usamos la figura 4.8 (b) para el estudio del sistema modificado, estando el átomo de neodimio en color anaranjado y ubicado en la posición (0.666667000,0.333333000,0.334939250) medida en términos de las dimensiones de la celda unitaria (a , b y c).

Figura 4.8

Estructura cristalina de la BiFeO₃ AFM-G puro y modificado.



Nota: Estructura cristalina (a) de la BiFeO₃ AFM-G puro y (b) de la BiFeO₃ AFM-G modificado con neodimio. Las figuras mostrados fueron graficadas usando Vesta.

Parámetros estructurales del Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-A y G

Encontrada la configuración de la celda unitaria optimizada, se determinaron los parámetros de red de los compuestos Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-A y Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-G, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.4, que presenta los parámetros estructurales (a , c), junto con sus variaciones porcentuales respecto a sus casos puros, detallados en la tabla 4.1. Se determinó que la celda unitaria mantuvo su forma hexagonal, con ángulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, a pesar de haber variado los parámetros de la celda unitaria, en cuanto al volumen de la celda unitaria en ambos casos se observa una reducción las cuales son garantizadas por los valores sus parámetros de red.

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros de red y el volumen de la celda

Tabla 4.4

Parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado.

Compuesto	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Vol (Å^3)	$\Delta a(\%)$	$\Delta b(\%)$	$\Delta Vol(\%)$
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A	5.50	13.45	351.81	3.16	5.08	11.13
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G	5.51	13.47	354.04	2.82	4.80	10.13

Nota: La tabla muestra los parámetros estructurales de la BiFeO_3 AFM-A y G modificados y las variaciones porcentuales que sufrió dichos parámetros.

unitaria de los compuestos modificados, en los cuales se encuentra que el sistema $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A sufre una mayor disminución en su volumen respecto al caso puro, comparado con la disminución que sufre el sistema $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G respecto al caso puro. Estas disminuciones de volumen se traducen en una disminución de las dimensiones de los parámetros de red a y c , manteniendo la forma hexagonal de la celda unitaria.

4.2.2. Estructura de bandas

Con el fin de evaluar teóricamente las características y propiedades eléctricas de los compuestos $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G, consideramos el potencial de Hubbard para los electrones f del neodimio dentro de la teoría DFT+U, siendo el Nd^{3+} introducido como una impureza por sustitución de bismuto Bi^{3+} , los resultados de las funciones de onda y niveles de energía de Kohn-Sham muestran la existencia de una brecha de energía que garantiza que el sistema modificado mantiene su naturaleza dieléctrica. En este sentido, de acuerdo con los datos mostrados en la tabla 4.4, para todos los resultados presentados de aquí en adelante, consideraremos el valor del parámetro de red calculado en la aproximación PBE, $5.50(\text{Å})$ y $13.45(\text{Å})$ para el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A. Para $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G con $5.51(\text{Å})$ y $13.47(\text{Å})$. Por otro lado mantenemos la hexagonalidad garantizada en la sección anterior. También elegimos la aproximación PBE(Perdew, Burke, y Wang, 1996) para la energía de intercambio y correlación debido a que la presencia de los iones de tierras raras utilizados como modificadores en la estructura cristalina que producen un cambio

local en la densidad de carga $n(r)$.

Una vez alcanzada la condición de mínima energía en el estado fundamental, resolvemos de manera auto-consistente las ecuaciones de Kohn-Sham usando el software Quantum Espresso (Giannozzi, Baroni, Bonini, y Matteo Calandra, 2009). Este cálculo auto-consistente produce las funciones de onda y autovalores de energía en el estado fundamental con la cuales se construye la estructura de bandas con el fin de evaluar la brecha de energía de cada compuesto estudiado.

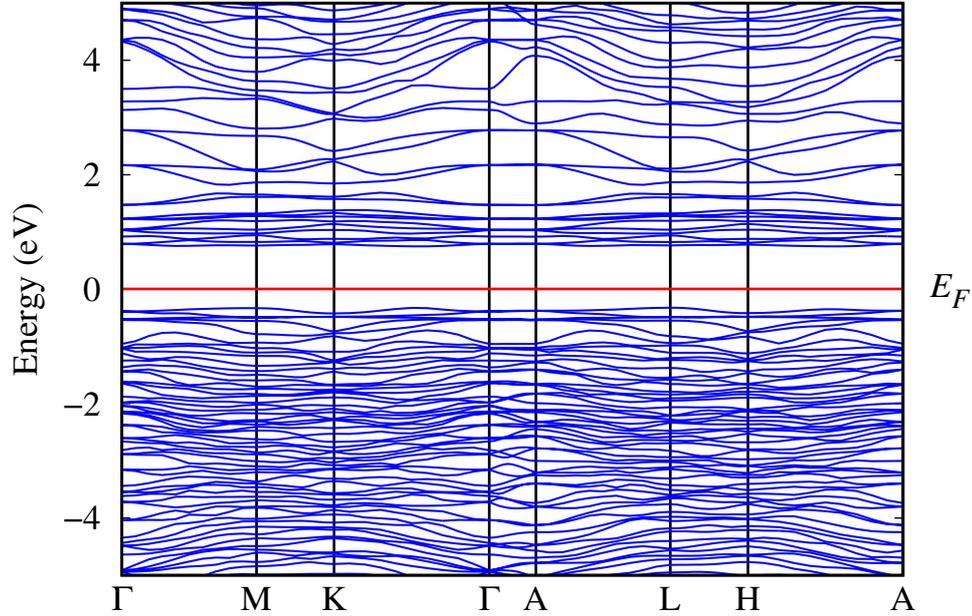
Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-A

En la figura 4.9 se presenta las estructuras de bandas energía del compuesto Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-A, obtenido a partir de los niveles de energía de Kohn-Sham que resultan del cálculo auto-consistente en las proximidades del nivel de energía de Fermi, utilizando los puntos principales $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$ de la primera zona de Brillouin. La gráfica muestra que el material modificado mantiene la presencia de una brecha de energía indirecto con un valor de 1,071 eV, calculado como la diferencia del nivel de energía máxima en la banda de valencia con un valor de 10.346 eV con vector de onda (0.5000000.2886750.200308) de la primera zona de Brillouin en el punto de simetría L y el nivel de energía mínima correspondiente a la banda de conducción con un valor de 11.417 eV con vector de onda (0.1333320.2309380.200308) de la primera zona de Brillouin entre los puntos de simetría $H - A$, la nueva brecha de energía es un 17.55% menor que la brecha de energía del caso puro, este resultados indica una disminución de las propiedades dieléctricas y una tendencia a un comportamiento semiconductor. Pero de acuerdo a los requerimientos de la ferroelectricidad, la presencia de una brecha de energía nos garantiza el comportamiento dieléctrico y en consecuencia posibilita la presencia de momentos dipolares eléctricos no nulos que dan origen a la polarización eléctrica.

En la banda de conducción, encuentra que alrededor de $E - E_F = 1.0$ eV los niveles de energía permitidos se deben principalmente a los estados correspondientes a los electrones d del hierro, en cambio los niveles de energía con mayor energía en la banda de valencia está formada por electrones f con espín up del neodimio con alta localización en el intervalo de energías entre $E - E_F = -1.0$ eV y el nivel de energía de Fermi.

Figura 4.9

Estructura de bandas de la BiFeO_3 AFM-A modificado.



Nota: Estructura de bandas de energía del $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A. La figura mostrada fue graficada usando Python3 apartir de las las soluciones de la ecuación de Khon-Sham.

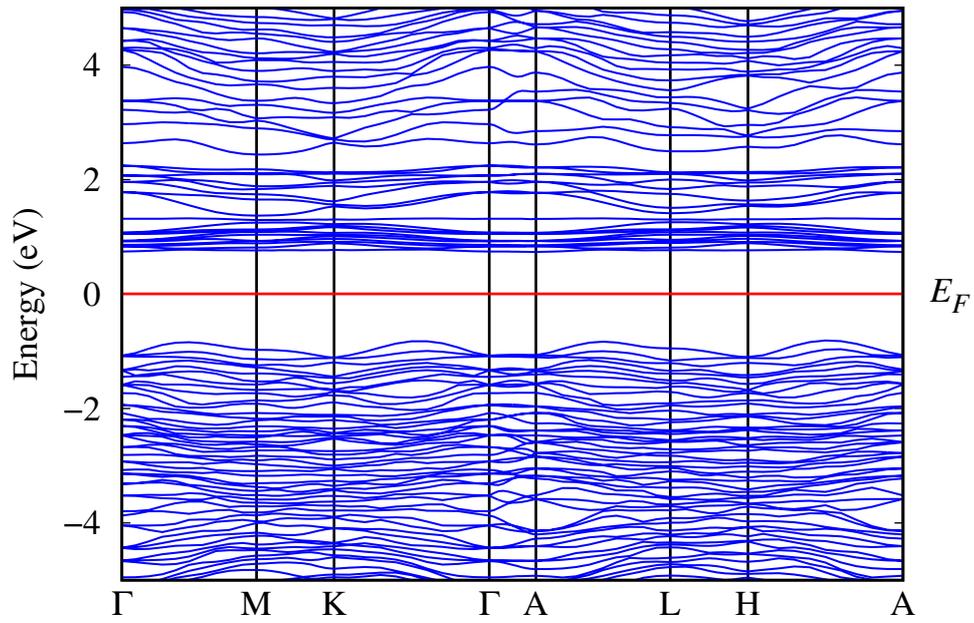
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G

En la figura 4.10 se presentan las estructuras de bandas de energía del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G, donde las energías han sido ajustadas en relación con el nivel de energía de Fermi, utilizado como punto de referencia en la escala vertical. Esta estructura de bandas revela la presencia de una brecha de energía que es calculada considerando el nivel de energía más alto de la banda de valencia cuyo valor es 10.221 eV entre los puntos $H - A$ de la red recíproca y con un vector de onda (0.1666650.2886720.200308) en la primera zona de Brillouin y el nivel de energía más bajo de la banda de conducción situado en el punto A de la primera zona de Brillouin con un valor de 11.768 eV, produciendo una brecha de energía indirecta con un valor de 1,547 eV.

En la banda de conducción, se observa una sección alrededor de $E - E_F = 0.8$ eV por encima del nivel de energía de Fermi una alta concentración de estados en comparación con otros niveles de energía de la misma banda el cual es debido a la presencia de los estados d de hierro y estados f del neodimio, también se observa pequeños intervalos de brechas alrededor de $E - E_F = 1.5$ y $E - E_F = 2.5$ eV, los cuales hacen que la estructura de la banda de conducción no sea continua. En contraste, la banda de valencia presenta una banda de energías continua entre los valores de energía $E - E_F = -5.0$ eV hasta $E - E_F = -0.5$ eV.

Figura 4.10

Estructura de bandas de la BiFeO_3 AFM-G modificado.



Nota: Estructura de bandas de energía del $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G. La figura mostrada fue graficada usando Python3 a partir de las las soluciones de la ecuación de Khon-Sham.

La tabla 4.5 presenta valores de las brechas de energía obtenidos de la estructura de bandas de energía de los compuestos $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y G, los que se observan también en las figuras 4.9 y 4.10 respectivamente, respecto a la brecha de energía encontrado en los casos puros encontramos una disminución de la brecha para los casos

modificados. En particular, el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A experimenta una mayor reducción en la brecha de energía, mientras que el $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G muestra una menor disminución, disminuyendo en ambos casos su propiedad dieléctrica debido a la presencia de Nd^{3+} .

Tabla 4.5

Brecha de energía de la BiFeO_3 AFM-A y G modificado.

Compuesto	E_g (eV)	ΔE_g (%)
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A	1.071	17.5
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G	1.547	12.1

Nota: La tabla muestra las brechas de energía de los compuestos $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y G y sus respectivas variaciones porcentuales que sufrió dichas brechas.

4.2.3. DOS y LPOS

En las figuras 4.11,4.12,4.13 y 4.14, representamos las densidades de estados DOS y LDOS, calculados a partir de las funciones de onda de Kohn-Sham resultantes de los cálculos auto-consistentes, las energías están expresadas en términos del nivel de energía de Fermi, descrita por la recta vertical en $E - E_F = 0$ eV, en el eje vertical la densidad de estados LDOS y DOS para los estados asociados a los espines *up* se muestran con valores positivos, en cambio los LDOS y DOS de los electrones con espín *down* se muestran en valores negativos.

$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A

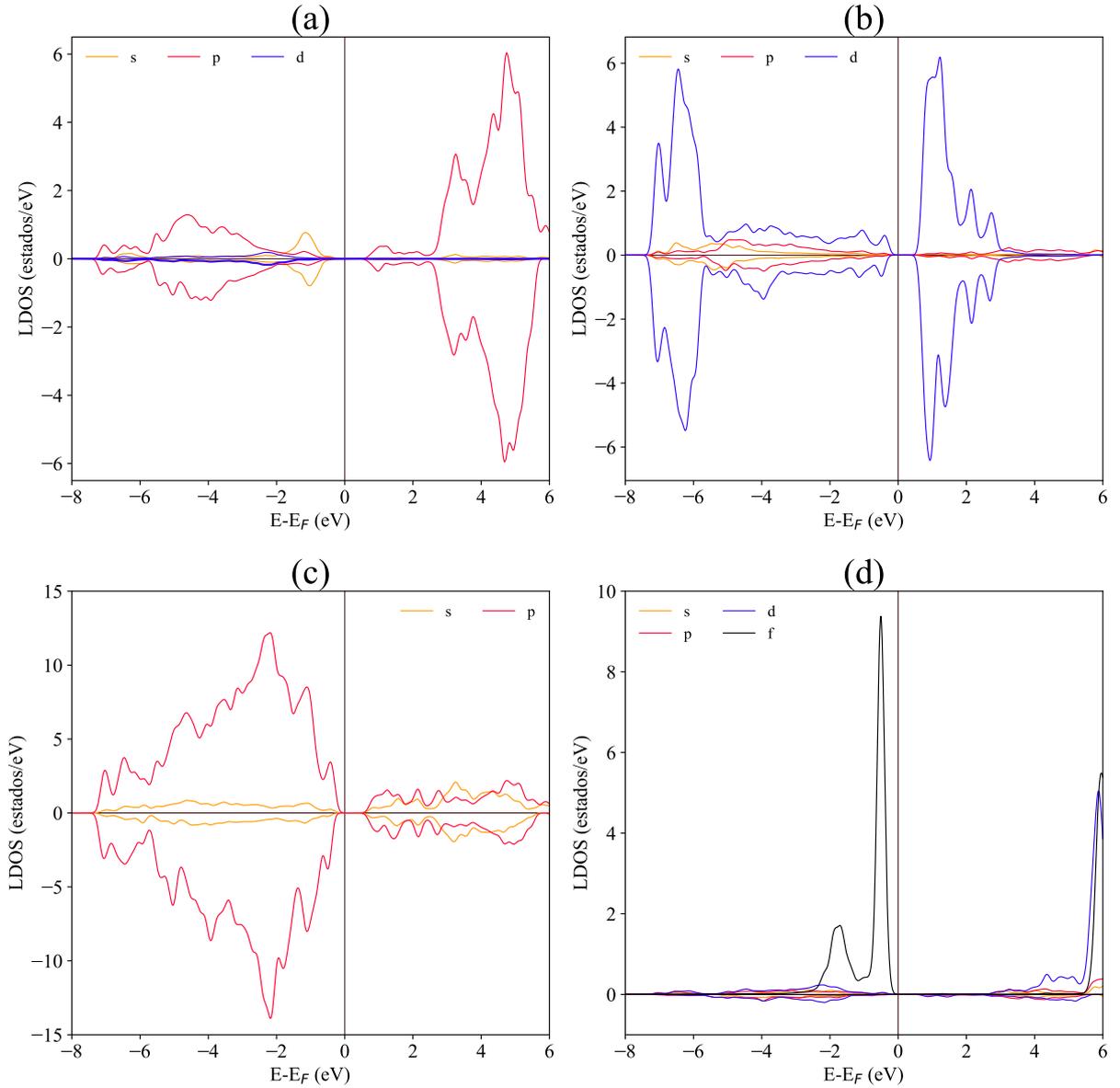
La figura 4.11 (a) muestra la densidad local de estados del bismuto, proyectada sobre los orbitales *s*, *p* y *d*. En la banda de conducción, para los espines *up*, la densidad de estados se mantiene por debajo de 1 estado/eV hasta $E - E_F = 2.5$ eV, compuesta principalmente por los orbitales *p*, con contribuciones mínimas de los orbitales *s* y *d*. A partir de $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados varía entre 2 y 6 estados/eV,

alcanzando un pico máximo cerca de $E - E_F = 5.0$ eV, con los orbitales p siendo los mayores contribuyentes. Más allá de $E - E_F = 5.5$ eV, la densidad de estados de los orbitales p se mantiene alrededor de 1 estado/eV, mientras que las de los orbitales s y d siguen siendo mínimas. Para la densidad de estados de electrones con espín *down*, se observa una tendencia similar, con las densidades de estados de electrones con espín *up* siendo ligeramente mayor en determinados valores de energía en la banda de conducción. En la banda de valencia, respecto a la densidad de estados de electrones con espín *up*, cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -2.0$ eV, los orbitales s presentan la mayor densidad, seguidos por los orbitales p , mientras que los orbitales d son casi inexistentes. A partir de $E - E_F = -2.0$ eV, la densidad de estados de los orbitales p se vuelve dominante, superando 1 estado/eV alrededor de $E - E_F = -5.0$ eV. Cerca de $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad de estados de todos los orbitales disminuye casi a cero; sin embargo, entre $E - E_F = -6.0$ y $E - E_F = -2.0$ eV, los orbitales p aumentan nuevamente hasta cerca de 1 estado/eV, con los orbitales s y d permaneciendo insignificantes. Por debajo de $E - E_F = -7.5$ eV, existe la presencia de una banda de energías prohibidas. La densidad de estados de electrones con espín *down*, la tendencia es muy similar a la de los espines *up* en toda la banda de valencia mostrada en dicha figura.

La figura 4.11 (b) muestra detalladamente la densidad de estados parcial del hierro para los orbitales s , p y d . En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín *up*, se observa que hasta $E - E_F = 1.0$ eV, la densidad del orbital d es la más alta, superando los 6 estados/eV, mientras que los otros orbitales son casi inexistentes. A partir de $E - E_F = 1.0$ eV, la densidad de estados del orbital d disminuye gradualmente, llegando a menos de 1 estado/eV en $E - E_F = 3.0$ eV. Durante esta disminución, el orbital d sigue siendo predominante, con los orbitales s y p prácticamente nulos. Desde $E - E_F = 3.0$ eV en adelante, las densidades de los orbitales s , p y d se mantienen por debajo de 1 estado/eV. Para los espines *down*, la densidad de estados presenta un comportamiento similar al de los espines *up*. En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín *up*, cerca del nivel de Fermi hasta aproximadamente $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad del orbital d es la dominante con 1 estado/eV, mientras que los otros orbitales tienen densidades casi equivalentes. A partir de $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad del orbital d aumenta significativamente, alcanzando un máximo cerca de 6 estados/eV alrededor de $E - E_F = -6.5$ eV, mientras que los orbitales s y p tienen densidades mínimas. Para los estados de electrones con espín *down*, el comportamiento es casi simétrico con pequeñas variaciones como en el caso con orbitales d que muestran un pico de 1 estado/eV próximo a $E - E_F = -4.0$ eV.

Figura 4.11

LDOS de la BiFeO₃ AFM-A modificado.



Nota: (a) LDOS para los orbitales s , p , d del bismuto, (b) LDOS para los orbitales s , p , d del hierro, (c) LDOS para los orbitales s , p del oxígeno y (d) LDOS para los orbitales s , p , d y f del neodimio, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La figura 4.11 (c) presenta la densidad local de estados del oxígeno, proyectada para los orbitales s y p . En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín up , se observa que los de orbitales p dominan cerca del nivel de Fermi hasta aproximadamente $E - E_F = 5.5$ eV, con una densidad cercana a 1 estado/eV. Los orbitales s presentan densidades ligeramente inferiores en este rango. Un comportamiento similar se observa para los estados de electrones con espín $down$. En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín up , cerca del nivel de Fermi a $E - E_F = -7.5$ eV, la densidad de estados con orbital p es la dominante, alcanzando aproximadamente 12 estados/eV en $E - E_F = -2.0$ eV, mientras que los orbitales s muestran una mínima densidad. Para los estados de electrones con espín $down$, los orbitales p también predominan, alcanzando un máximo de 14 estados/eV en $E - E_F = -2.0$ eV, haciendo que dicha banda mostrada tenga mas estados con espín $down$.

La figura 4.11 (d) presenta la densidad local de estados del neodimio, proyectada sobre los orbitales s , p , d y f . En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín up , la densidad de estados de los orbitales de neodimio es prácticamente nula cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 2.5$ eV. A partir de $E - E_F = 2.5$ eV hasta aproximadamente $E - E_F = 5.5$ eV, se observa un ligero incremento de estados. Desde $E - E_F = 5.5$ eV en adelante, la densidad de estados de los orbitales d y f aumenta drásticamente, alcanzando cerca de 6 estados/eV, mientras los de orbitales s y p sigue siendo mínima. En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín up , se observa que muy cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -2.5$ eV, la densidad de estados de los orbitales f alcanza y supera los 9 estados/eV, siendo mucho mayor que la densidad de los otros orbitales del neodimio que son insignificantes. A partir de este punto, la densidad de estados de todos los orbitales disminuye hasta converger a cero en $E - E_F = -7.5$ eV. Para los estados de electrones con espín $down$, la densidad de estados es notablemente inferior en comparación con los estados de electrones con espín up . En conclusión, tanto en la banda de valencia como en la de conducción, la densidad local de estados para electrones f con espín up es significativamente mayor que la de los estados con espín $down$.

DOS del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A

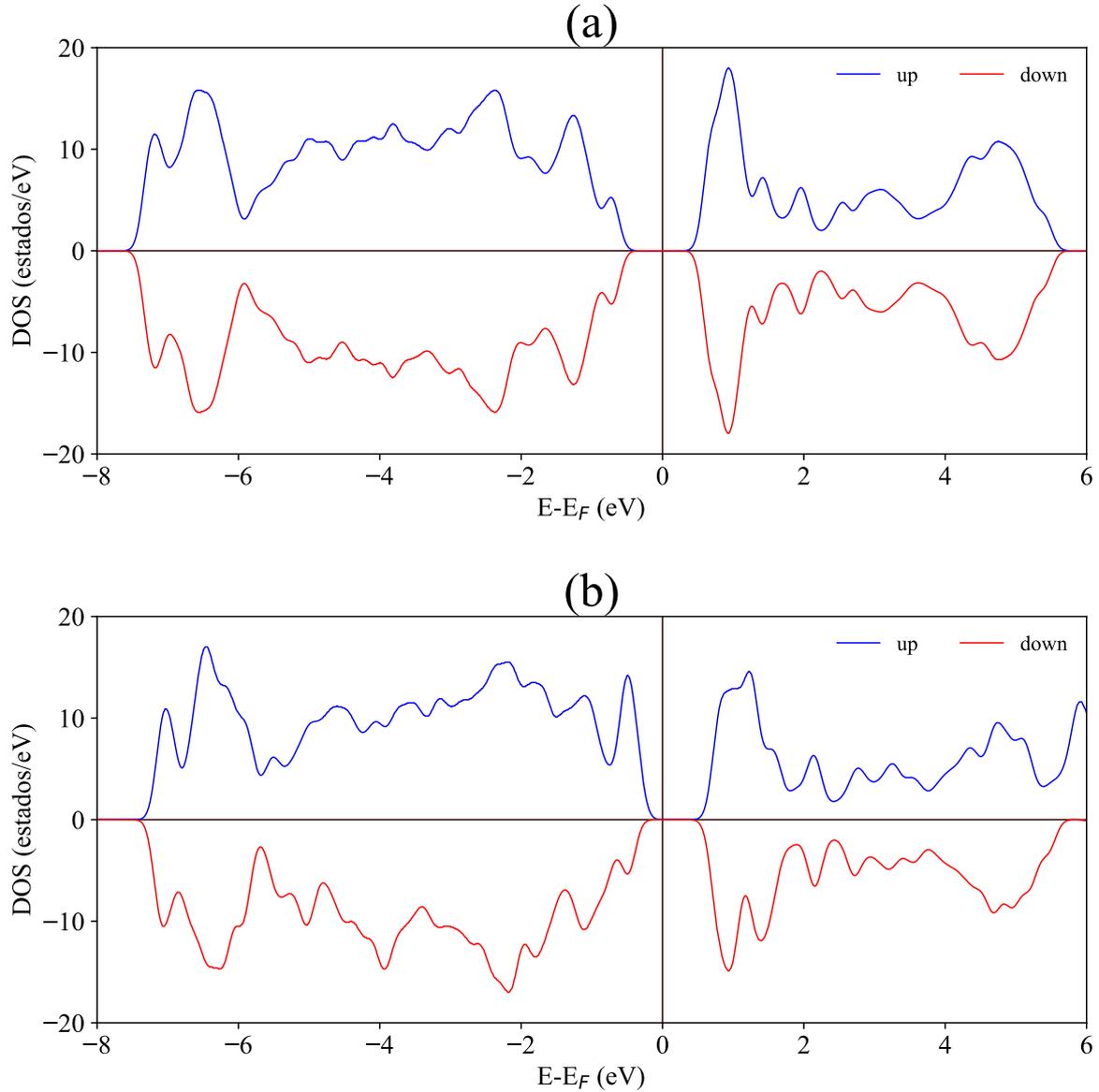
La figura 4.12 (a) muestra DOS total de la BiFeO_3 AFM-A puro, el cual es el resultado de la suma de todas la densidades locales de cada elemento que lo conforma.

En la banda de conducción, para el caso de estados de electrones con espín *up*, desde proximidades del nivel de Fermi hasta poco más de $E - E_F = 5.5$ eV, existen dos picos claros, las cuales son las que predominan en dicha banda, alcanzando los 18 y 11 estados/eV en puntos de energía cercanas a $E - E_F = 1.0$ y $E - E_F = 5.0$ eV respectivamente. En la banda de valencia con respecto a los estados con espín *up*, se observa que desde cerca del nivel de Fermi hasta poco más de $E - E_F = -7.5$ eV de energía, existen cuatro picos bien pronunciadas de densidad de estados, los cuales el alcance de dichos picos son aproximadamente 14, 16, 16, y 12 estados/eV en los puntos de energía cercanas o poco más de $E - E_F = -1.5$, -2.5 , -6.5 y 7.0 eV respectivamente, también podemos observar que existen dos picos de densidad de estados similares en cuanto a su alcance. Con respecto a la densidad de estados de electrones con espín *down* podemos indicar que son simétricos con los de los espines *up*, esto nos lleva a concluir que posee la propiedad de antiferromagnético.

La figura 4.12 (b) muestra DOS del $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A, el cual es el resultado de la suma de todas las densidades de estados total de cada elemento que lo conforma. En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín *up*, desde proximidades del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 6.0$ eV, se observa que existen tres picos de densidad de estados, las cuales son las que predominan en dicha banda, alcanzando cerca de 15, 10 y 12 estados/eV en puntos de energía cerca o poco más de $E - E_F = 1.0$, 5.0 y $E - E_F = 6.0$ eV respectivamente, siendo en el primer punto el máximo alcance, de la misma manera se desarrolla una descripción para los estados de electrones con espín *down*, donde se observa que también existen tres picos de densidades notables, las cuales están ubicadas en los puntos cerca o poco más de $E - E_F = 1.0$, 1.5 y 4.5 eV con densidad de estados que alcanzan o superan los 15, 11 y 9 estados/eV respectivamente. Seguidamente en la banda de valencia con respecto a la densidad de estados de electrones con espín *up*, cerca del nivel de Fermi hasta cerca de $E - E_F = -7.5$ eV de energía, existen cuatro picos bien pronunciadas, los cuales el alcance máximo con respecto a sus densidades de dichos picos son aproximadamente 15, 16, 11, y 17 estados/eV en los puntos de energía cerca o poco más de $E - E_F = -0.5$, -2.0 , -4.5 y -6.5 eV respectivamente, la existencia de un pico bien pronunciada cerca del nivel de Fermi en dicha banda es conformada en su mayoría por la densidad de estados con orbital *f* del Nd^{+3} 4.4 (d). Para el caso de los estados de electrones con espín *down* se visualizan que existen tres picos claros de densidad de estados, los cuales tienen un máximo alcance de aproximadamente 17, 15 y 15 eV en los puntos de energía más o cerca de $E - E_F = -2.0$, -4.0 y -6.5 eV respectivamente.

Figura 4.12

DOS de la BiFeO₃ AFM-A puro y modificado.



Nota: DOS del (a) BiFeO₃ AFM-A y (b) del Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO₃ AFM-A, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

Según el cálculo autoconsistente (scf) de la BiFeO₃ AFM-A y el gráfico generado a partir de los datos obtenidos del archivo de salida, tenemos una magnetización absoluta de 28.30 Bohr mag/cell y una magnetización total de 0.00 Bohr mag/cell,

en el gráfico 4.12 (a) se observa una densidad de estados de electrones total de la BiFeO_3 AFM-A con espín *up* y *down* que son completamente simétricos, ya sea en la banda de conducción o valencia, dándonos a concluir que la BiFeO_3 AFM-A, goza de un acoplamiento antiferromagnético con una brecha de 1.299 eV valor que se muestra en la tabla 4.2.

Según el cálculo autoconsistente (scf) del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y el gráfico generado a partir de los datos obtenidos del archivo de salida del scf.in, tenemos una magnetización absoluta de 31.17 Bohr mag/cell y magnetización total de 3.24 Bohr mag/cell, en el gráfico 4.12 (b) se observa una densidad de estados de electrones bien pronunciada cerca del nivel de Fermi con un valor poco más a 9 estados/eV los cuales son generados por los estados con orbital *f* del Nd^{+3} con espín *up* predominante, el cual hace que la BiFeO_3 AFM-A se vuelva un compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A con acoplamiento tipo ferrimagnético con una brecha de energía de 1.071 eV.

$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G

La figura 4.13 (a) ilustra la densidad local de estados del bismuto, proyectada sobre cada uno de los orbitales *s*, *p* y *d*. En la banda de conducción, respecto a los estados de electrones con espín *up*, cerca del nivel de Fermi hasta una energía de $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados se mantiene inferior a 1 estado/eV y está compuesta principalmente por el orbital *p*, mientras que los orbitales *s* y *d* son casi inexistentes. A partir de los $E - E_F = 2.5$ eV hasta $E - E_F = 6.0$ eV la densidad de estados del orbital *p* incrementa hasta alcanzar cerca de los 6 estados/eV en el punto $E - E_F = 4.5$ eV, la densidad de estados de los orbitales *s* y *d* siguen siendo altamente inferiores. Según nuestra figura 4.13 (a) los estados de electrones con espín *down* son algo similares a los de espines *up*. En la banda de valencia, con respecto a los estados de electrones con espín *up*, se visualiza que a partir del nivel de Fermi, hasta $E - E_F = -2.0$ eV, el orbital *s* presenta la mayor densidad, seguido por el orbital *p*, mientras que el *d* es casi inexistente. A partir de $E - E_F = -2.0$ hasta $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad del orbital *p* es la que predomina, alcanzando su máximo valor en $E - E_F = -5.0$ eV sobrepasando 1 estado/eV. También se observa que cercanos a $E - E_F = -6.0$ eV, las densidades de todos los orbitales se reducen casi a cero, pero solo en un pequeño intervalo de energía, seguidamente se observa que la densidad del orbital *p* sigue predominando hasta alcanzar casi a 2 estado/eV en un intervalo de $E - E_F = -6.0$ a $E - E_F = -7.5$

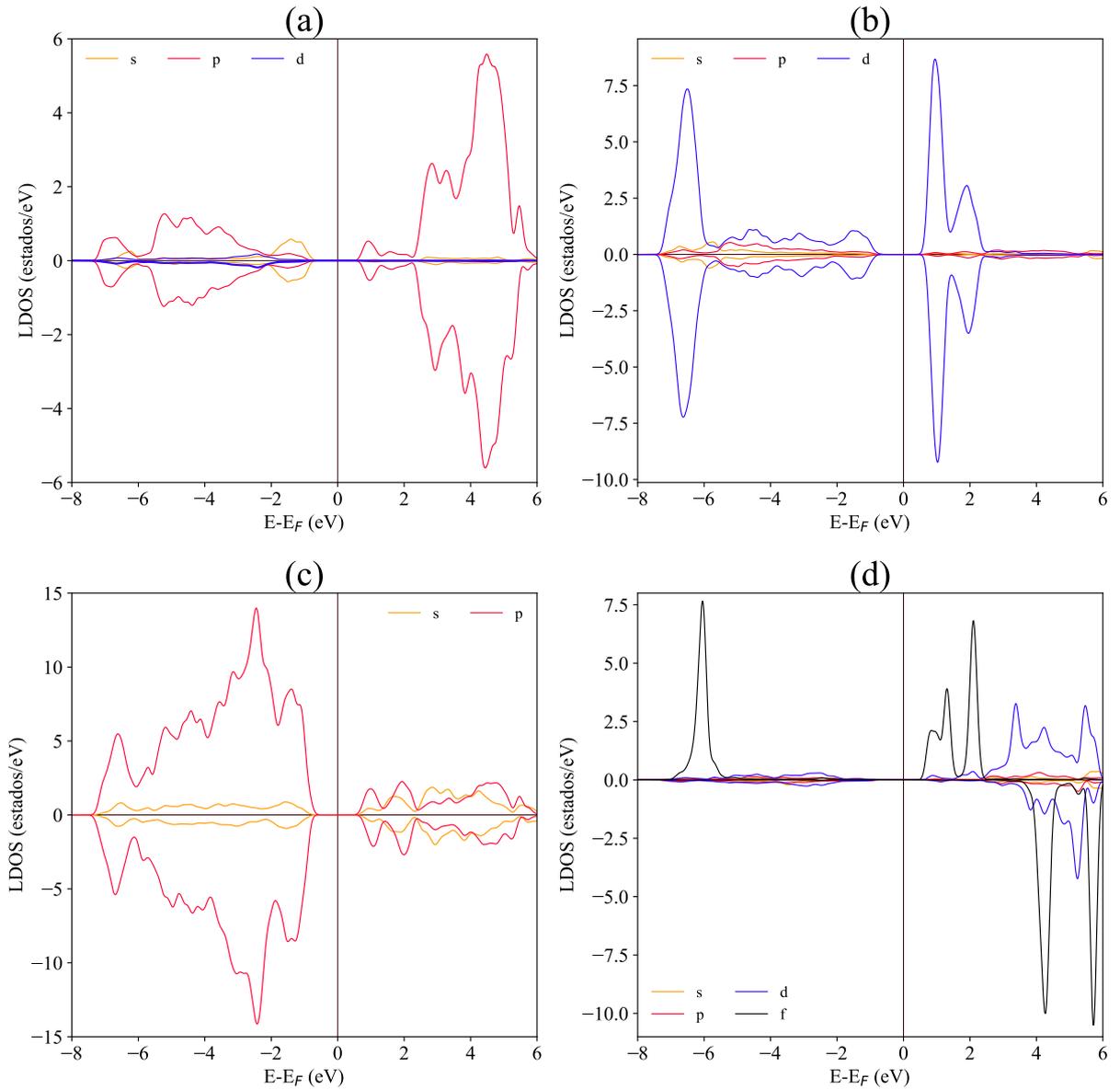
eV, donde las densidades de los orbitales s y d son casi insignificantes. Respecto a los espines $down$ podemos decir que la densidad de estados de electrones es muy similar a los estados con espín up en la banda de valencia mostrada en dicha figura.

La figura 4.13 (b) muestra detalladamente la densidad local de estados del hierro para los orbitales s , p y d . En la banda de conducción, para los estados de electrones con espín up , desde el nivel de Fermi hasta una energía de $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados con orbital d es la que predomina, superando los 8 estados/eV en el punto de energía de $E - E_F = 1.0$ eV, mientras que los otros orbitales son casi inexistentes. A partir de $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados de los orbitales son mínimas y casi homogénea, para el caso de los espines $down$ la densidad de estados de electrones es algo similar en su comportamiento a los estados de electrones con espín up . En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín up , se observa que desde el nivel de Fermi hasta valores cercanos $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad del orbital d es la que predomina, aunque se mantiene por debajo de 1 estado/eV, y los otros orbitales presentan densidades bajas y casi equivalentes entre si. A partir de valores cercanos a $E - E_F = -6.0$ eV, la densidad del orbital d aumenta significativamente, alcanzando un máximo cercano a 8 estados/eV en $E - E_F = -6.5$ eV, con los otros orbitales contribuyendo muy poco, seguidamente la densidad del orbital p cae drásticamente, igualmente sucede con la densidad de estados de los demás orbitales s y p . Para los estados de electrones con espín $down$ se observa que son ligeramente similares a los estados con espín up .

La figura 4.13 (c) presenta la densidad local de estados del oxígeno, proyectada sobre los orbitales s y p . En la banda de conducción, cerca del nivel de Fermi hacia la derecha hasta $E - E_F = 5.5$ eV se observa que los estados del orbital p son los que predominan con un alcance superior a 1 estado/eV y la densidad de los orbitales s son ligeramente inferiores en dicho dominio, algo similar ocurre para los estados de electrones con espín $down$. En la banda de valencia para los estados de electrones con espín up , cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -7.5$ eV la densidad de estados del orbital p es la que predomina, alcanzando aproximadamente 14 estados/eV en $E - E_F = -2.5$ eV, y la densidad de estados con orbitales s con una mínima densidad, de igual manera para la densidad de estados de electrones con espín $down$, donde se observa que los estados con orbitales p son las que predominan alcanzando un máximo pico de 14 estados/eV en $E - E_F = -2.5$ eV.

Figura 4.13

LDOS de la BiFeO₃ AFM-G modificado.



Nota: (a) LDOS para los orbitales s , p , d del bismuto, (b) LDOS para los orbitales s , p , d del hierro, (c) LDOS para los orbitales s , p del oxígeno y (d) LDOS para los orbitales s , p , d y f del neodimio, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La figura 4.13 (d) presenta la densidad local de estados del neodimio, proyectada sobre los orbitales s , p , d y f . En la banda de conducción respecto a los estados de electrones con espín up , cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 2.5$ eV, la densidad de estados de los orbitales f son las que predominan alcanzando un máximo pico cercanos a 7 estados /eV, mientras la densidad de los demás orbitales son mínimas, de este último punto de energía hasta $E - E_F = 6.0$ eV se observa que las que predomina son las densidades con orbitales d , mientras las demás son mínimas, para los estados de electrones con espín $down$, donde se observa que desde cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 2.5$ eV la densidad de los distintos orbitales del neodimio son prácticamente casi nulas, de este último punto de energía la densidad de estados con los orbitales f y d son las que predominan, superando 10 y 4 estados/eV respectivamente, mientras s y p con una densidad mínima. En la banda de valencia, para los estados de electrones con espín up , muy cerca del nivel de Fermi hasta $E - E_F = -5.5$ eV las densidades de los distintos orbitales son mínimas, a partir de este último punto de energía hasta $E - E_F = -7.0$ eV el que predomina ampliamente son los orbitales f alcanzando su máximo valor cerca de los 8 estados/eV en el punto $E - E_F = -6.0$ eV, mientras las densidad de los demás orbitales son despreciables, para los casos de orbitales con electrones con espín $down$ se observa que en el intervalo de energías de la banda de valencia mostrados, la densidad de estados de los orbitales s , p , d y f son mínimas.

DOS del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G

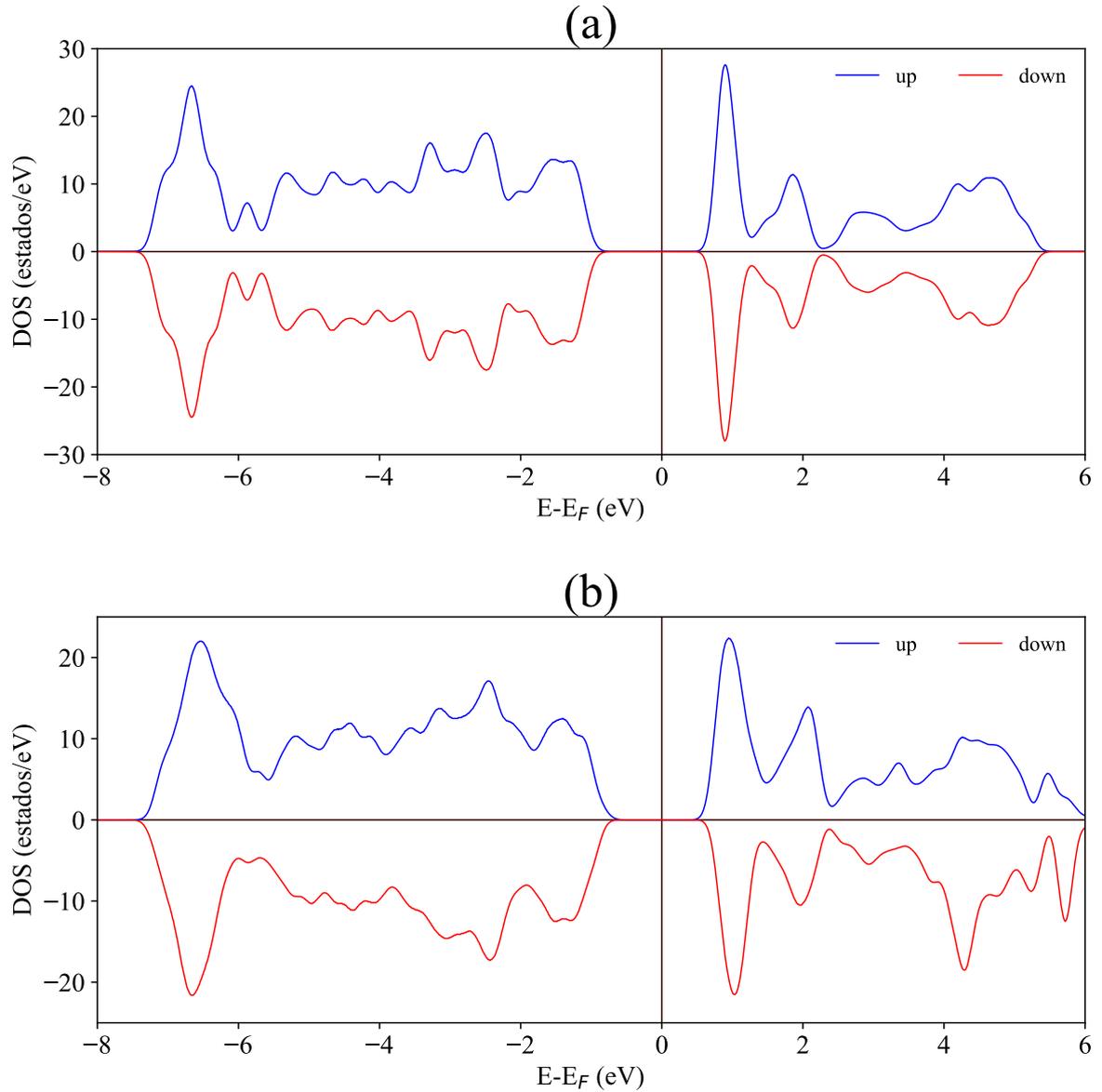
La figura 4.14 (a) muestra la densidad de estados de electrones total de la BiFeO_3 AFM-G, el cual es el resultado de la suma de todas las densidades locales de estados de cada elemento que lo conforma. En la banda de conducción, para el caso de estados de electrones con espín up , desde proximidades del nivel de Fermi hasta poco mas de $E - E_F = 5.5$ eV, existen cuatro picos claros, las cuales son las que predominan en dicha banda, alcanzando valores de 28, 12, 6 y 11 estados/eV en puntos de energía próximas a $E - E_F = 1.0, 2.0, 3.0$ y 4.5 eV respectivamente, estando en el primer punto de energía el pico dominante, también se observa en dicha banda que existen dos puntos de energía los cuales están situados a poco mas de $E - E_F = 1.0$ y $E - E_F = 2.0$ eV, en los cuales existen pequeñas brechas de energía lo cual indica que son los puntos con menor densidad de estados aparte de la brecha principal que esta cerca del nivel de Fermi. Seguidamente en la banda de valencia con respecto a los estados de electrones con espín up , se observa que desde el nivel de Fermi hasta $E - E_F = -7.5$ eV de energía, existen cuatro picos bien pronunciadas de densidad de estados total, con valores cercanos a

14, 18, 16 y 24 estados/eV para las energías $E - E_F = -1.5, -2.5, -3.5$ y -6.5 eV respectivamente, en esta banda podemos observar en $E - E_F = -6.5$ que existe un pico con mayor densidad de estados. Con respecto a la densidad de estados de electrones con espín *down* podemos indicar que son simétricos con los de los espines *up*, esto nos lleva a concluir que el sistema posee el orden antiferromagnético.

La figura 4.14 (b) muestra DOS del $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G, el cual es el resultado de la suma de todas la densidades locales de estados de cada elemento que lo conforma. En la banda de conducción, para el caso de estados de electrones con espín *up*, desde proximidades del nivel de Fermi hasta $E - E_F = 6.0$ eV, se observa que existen tres picos de densidad de estados dominantes, alcanzando cerca o poco más de 22, 14 y 10 estados/eV en puntos de energía cerca o poco más de $E - E_F = 1.0, 2.0$ y 4.5 eV respectivamente, alcanzado su punto máximo en el primer punto de energía, de la misma manera se desarrolla una descripción para los estados de electrones con espín *down*, donde se observa que existen cuatro picos de densidades notables, las cuales están ubicadas en los puntos cerca o poco más de $E - E_F = 1.0, 2.0, 4.0$ y 5.5 eV con densidad de estados que alcanzan o superan los 22, 10, 18 y 12 estados/eV respectivamente, también en toda la banda se observan pequeñas brechas de energía en los puntos cercanos a $E - E_F = 1.5$ y $E - E_F = 2.5$ eV, las cuales se pueden corroborar en la estructura de bandas de la figura 4.3 (b). En la banda de valencia con respecto a los estados de electrones con espín *up*, se observa que desde cerca del nivel de Fermi hasta cerca de $E - E_F = -7.5$ eV de energía, existen dos picos bien pronunciadas de densidad de estados total en los cuales el alcance máximo con respecto a sus densidades de dichos picos son aproximadamente 17 y 22 estados/eV en los puntos de energía cercanas o poco más de $E - E_F = -2.5$ y $E - E_F = -6.5$ eV respectivamente, en esta banda podemos observar que existe lejos del nivel de Fermi un pico altamente pronunciada, el cual es generada en su mayoría por la densidad de estados con orbital *f* del Nd^{3+} 4.13 (d). Para el caso de los estados de electrones con espín *down* se visualizan que existen dos picos claros, los cuales tienen un máximo alcance de aproximadamente 17 y 22 estados/eV en los puntos de energía mas o cerca de $E - E_F = -2.5$ y $E - E_F = -6.5$ eV respectivamente, se observa que dicha banda es continua en los intervalos de energía mostrados en la figura 4.3 (b).

Figura 4.14

DOS de la BiFeO_3 AFM-G puro y modificado.



Nota: DOS del (a) BiFeO_3 AFM-G y (b) del $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G, las figuras mostradas fueron graficadas usando Python3 a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

Los resultados del cálculo autoconsistente (scf) para la BiFeO_3 AFM-G y el gráfico generado a partir de los datos obtenidos del archivo de salida, revelan una magnetización absoluta de 25.90 Bohr mag/cell y una magnetización total de 0.00

Bohr mag/cell, en el gráfico 4.14 (a) se observa una densidad de estados de electrones total de la BiFeO_3 AFM-G con espín *up* y *down* que son completamente simétricos, ya sea en la banda de conducción o valencia, dándonos a concluir que la BiFeO_3 AFM-G, goza de un acoplamiento antiferromagnético con una brecha de energía de 1.76 eV, dicho valor se encuentra en la tabla 4.2.

El cálculo autoconsistente (scf) para el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G y el gráfico generado a partir de los datos obtenidos del archivo de salida, tenemos una magnetización absoluta de 28.90 Bohr mag/cell y una magnetización total de 3.00 Bohr mag/cell, en el gráfico 4.14(b) se observa una densidad de estados de electrones bien pronunciada cerca del nivel de Fermi con un valor poco más a 22 estados/eV los cuales son generados por los estados con orbital *f* del neodimio con espín *up* predominante, el cual hace que la BiFeO_3 AFM-G se vuelva un compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G con acoplamiento de tipo ferrimagnético con una brecha de energía de 1.547 eV.

4.2.4. Polarización eléctrica

$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y G

Verificada la propiedad dieléctrica de los compuestos $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A y G, con la existencia de la brecha de energía, nuestra siguiente tarea fue calcular la polarización eléctrica espontánea dentro de la propuesta de King-Smith y Vanderbilt, usando para tal fin las funciones de onda de kohn-Sham que resultan de los cálculos auto-consistentes realizados. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.6 para cada compuesto estudiado.

Según la tabla 4.6 en el caso del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A, se observó un fortalecimiento de la propiedad ferroeléctrica en comparación con el BiFeO_3 AFM-A puro, con un incremento del 99.70 % en la polarización espontánea calculada, cuyo valor es $23.965 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Los vectores unitarios \hat{u}_P en la tabla 4.6 muestran que las direcciones de la polarización espontánea fueron afectadas por la presencia del Nd^{3+} , cambiando desde la dirección original \hat{z} . De manera similar, en el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G, la propiedad ferroeléctrica se reforzó en comparación con el BiFeO_3 AFM-G puro, con un incremento del 192.75 % en la polarización espontánea alcanzando el valor de $43.439 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Los vectores unitarios \hat{u}_P de la tabla 4.6 también muestran

un cambio en la dirección de la polarización espontánea debido al Nd^{3+} , alejándose de la dirección original \hat{z} .

Tabla 4.6

Polarización eléctrica de la $BiFeO_3$ AFM-A y G modificado.

Compuesto	$P_s \mu C/cm^2$	$\hat{\mu}_p$
$Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO_3$ AFM-A	23.965	(0.084, -0.050, -0.995)
$Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO_3$ AFM-G	43.439	(0.485, -0.280, 0.827)

Nota: La tabla muestra los valores de la polarización espontánea en $\mu C/cm^2$ de la $BiFeO_3$ AFM-A y G modificado, siendo $\hat{\mu}_p$ la dirección.

4.2.5. Densidad de carga

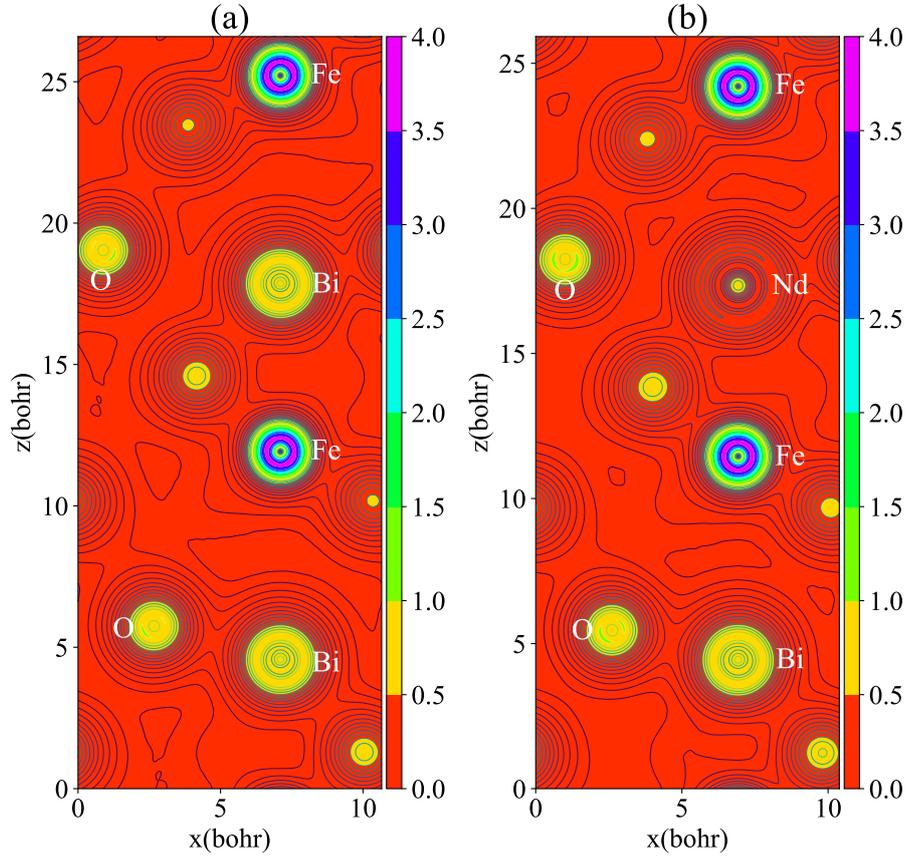
Una vez obtenidas las funciones de onda en el estado fundamental al resolver la ecuación de Kohn-Sham para el sistema modificado, determinamos las densidades de carga proyectadas sobre los planos cristalinos (010), para los casos AFM-A y AFM-G modificados, siendo los resultados mostrados en las figuras 4.15 y 4.16, respectivamente.

$Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO_3$ AFM-A

La figura 4.15 (a) muestra la densidad de carga de la $BiFeO_3$ AFM-A proyectado sobre el plano cristalino (010) con punto de paso en (0.333333, 0.666667, 0.681946) medida en términos de los parámetros de red (a , b y c) de la celda unitaria, del mismo modo en la figura 4.15 (b) mostramos la densidad de carga sobre el mismo plano cristalino (010) para el compuesto $Bi_{0.834}Nd_{0.166}FeO_3$ AFM-A.

Figura 4.15

Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-A puro y modificado.



Nota: Las figuras muestran la densidad de carga sobre el plano (010) referente a la posición del ion dopado y dopante, (a) del BiFeO_3 AFM-A y (b) del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A. Las figuras mostrados fueron graficadas usando python3.

Al incluir Nd^{3+} mediante sustitución del Bi^{3+} en la estructura cristalina del BiFeO_3 AFM-A, la posición atómica del Nd^{3+} varía desde la posición inicial del Bi^{3+} a una nueva posición, siendo el desplazamiento de forma mas visible en la dirección \hat{z} positiva, con un valor de 0.010494017 \AA respecto a la posición del Bi^{3+} sustituido. En cuanto a los desplazamientos atómicos del hierro, también se observa un desplazamiento $(0.003346835) \text{ \AA}$ en la dirección \hat{z} positiva respecto a la posición original. Los átomos de oxígeno sufren un desplazamiento promedio atómico respecto al original de $(0.003650058, -0.003650058, -0.001855562) \text{ \AA}$ en las distintas direcciones de los parámetros de red (a , b y c). Estos desplazamientos atómicos indican que la

mayoría de los átomos sufren un desplazamiento en la dirección \hat{z} positiva, generando así una variación de la distorsión octaédrica respecto a la estructura cristalina del caso puro. Además, los desplazamientos sufridos por los átomos de bismuto, hierro y oxígeno rompen la simetría espacial, lo que garantiza la presencia del momento dipolar eléctrico y en consecuencia generan una polarización espontánea en el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-A.

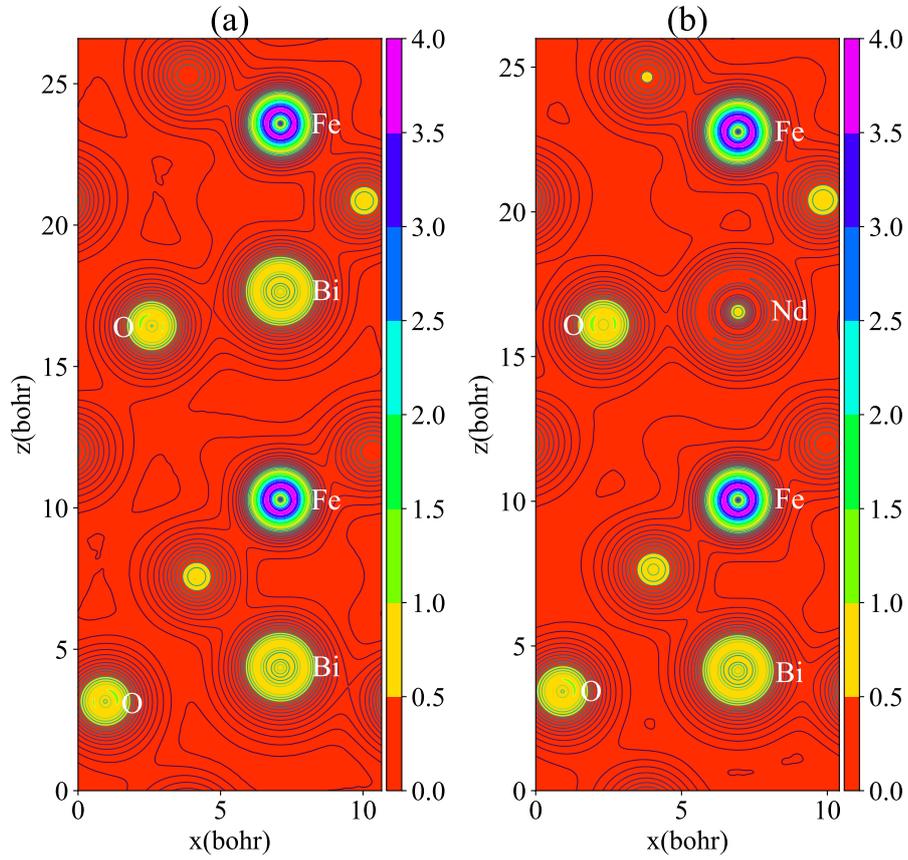
$\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G

La figura 4.16 (a) muestra la densidad de carga del BiFeO_3 AFM-G sobre el plano cristalino (010) con punto de paso en la posición del bismuto sustituido por neodimio, el cual es dado por (0.333333, 0.666667, 0.655925) respecto a los de los parámetros de red (a , b y c) de la celda unitaria, así mismo en la figura 4.15 (b) mostramos la densidad de carga del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G sobre el plano (010) que pasa por la posición del neodimio, observándose que el desplazamiento que sufre el neodimio respecto a su posición inicial es bastante pequeña y se manifiesta principalmente la dirección \hat{z} con un valor de -0.008177886 Å. En cuanto a los desplazamientos atómicos del hierro, se observa un desplazamiento promedio de (0.00052367185) Å en la dirección \hat{z} positiva respecto a la posición original. Los átomos de oxígeno sufren un desplazamiento promedio respecto a las posiciones originales de $(0.003875193, 0.003875193, 0.005027936)$ Å en las distintas direcciones a , b y c , respectivamente.

Estos desplazamientos atómicos indican que la mayoría de los átomos sufren un desplazamiento en la dirección \hat{z} positiva, generando así una variación de la distorsión octaédrica respecto a la estructura cristalina del caso puro. Además, los desplazamientos sufridos por los átomos de bismuto, hierro y oxígeno rompen la simetría espacial, lo que garantiza la presencia de la polarización espontánea en el compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G.

Figura 4.16

Densidad de carga de la BiFeO_3 AFM-G puro y modificado.



Nota: Las figuras muestran la densidad de carga sobre el plano (010) referente a la posición del ion dopado y dopante, (a) del BiFeO_3 AFM-G y (b) del compuesto $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$ AFM-G. Las figuras mostrados fueron graficadas usando python3.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados de los cálculos de primeros principios para la BiFeO_3 puro y modificado, desarrollados en el presente trabajo, se pueden señalar las siguientes conclusiones:

- La DFT permite identificar de forma óptima los parámetros estructurales y configuraciones antiferromagnéticas de la BiFeO_3 en sus formas AFM-A y AFM-G. Los parámetros de red calculados para la BiFeO_3 puro, mostrados en la sección 4.1.1, para las configuraciones AFM-A y AFM-G son $a = 5.68 \text{ \AA}$, $c = 14.17 \text{ \AA}$ y $a = 5.67 \text{ \AA}$, $c = 14.15 \text{ \AA}$, respectivamente, los cuales son coherentes con los resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura (Nagata Tejada, 2019; Lu y cols., 2010). Para los compuestos modificados $\text{Bi}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{FeO}_3$, los parámetros calculados son mostrados en la sección 4.2.1 donde $a = 5.50 \text{ \AA}$, $c = 13.45 \text{ \AA}$ para el caso AFM-A, que representa una reducción de 11.13 % en el volumen de la celda unitaria y $a = 5.51 \text{ \AA}$, $c = 13.45 \text{ \AA}$ para el caso AFM-G, con una reducción del 10.13 % de la celda unitaria comparado con los puros. Esta reducción estructural sin pérdida de estabilidad cristalina favorece su posible integración en dispositivos miniaturizados como MEMS (Sistemas Microelectromecánicos) y NEMS (Sistemas Nanoelectromecánicos) multiferroicos, donde se requiere compacidad y multifuncionalidad a escala nanométrica, como sensores y actuadores (Eerenstein, Mathur, y Scott, 2006b).
- La DFT permite determinar la estructura de bandas y la densidad de estados de la BiFeO_3 puro y modificado. Los valores dados en la sección 4.1.2 para la brecha de energía de la BiFeO_3 AFM-A y AFM-G fueron 1.299 eV y 1.760 eV respectivamente y coinciden con los resultados de las publicaciones científicas (Nagata Tejada, 2019; Ju y cols., 2009). Para los compuestos modificados, en la sección 4.2.2 se encuentra que las brechas de

energía calculados son 1.071 eV y 1.547 eV, respectivamente. Dichos resultados son menores que los valores encontrados para los casos puros y confirman la naturaleza dieléctrica, requisito indispensable para que el material pueda presentar un comportamiento ferroeléctrico. Esta combinación de una brecha moderada y alta polarización sugiere la viabilidad del uso de la BiFeO₃ dopado en celdas solares fotovoltaicas, donde la polarización interna puede facilitar la separación de cargas fotogeneradas, aumentando así la eficiencia del dispositivo (Yang y cols., 2010).

- El dopaje por sustitución de un átomo de Bi³⁺ con uno de Nd³⁺ modificó significativamente las propiedades ferroeléctricas y magnéticas. La polarización espontánea aumentó a 23.965 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para AFM-A y 43.439 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para AFM-G, mostrando un incremento de las propiedades ferroeléctricas en comparación con la BiFeO₃ puro, sección 4.2.2. Los efectos de la modificación sobre las propiedades magnéticas se evalúan en términos de la magnetización total y absoluta, indicando los valores encontrados que la inclusión de Nd³⁺ modifica la naturaleza antiferromagnética original, para un comportamiento ferrimagnético. Esta combinación de orden magnético y polarización robusta abre la puerta al diseño de memorias no volátiles tipo FeRAM y dispositivos espintrónicos, donde el estado del sistema puede ser conmutado eléctricamente y leído magnéticamente (Ramesh y Spaldin, 2007).
- Respecto a las propiedades multiferroicas de la BiFeO₃, concluimos que la teoría de la DFT confirma la naturaleza multiferróica del sistema puro, dado que presenta un comportamiento ferroeléctrico descrito por la naturaleza dieléctrica y la polarización eléctrica espontánea, y además presenta un comportamiento magnético de tipo antiferromagnético, descrito por los valores de la magnetización absoluta y total, así como la distribución de la densidad de estados. Para el caso modificado se encuentra que la inclusión de neodimio mantiene la naturaleza ferroeléctrica y la respuesta magnética, cambiando la propiedad magnética por un comportamiento antiferromagnético por un comportamiento ferrimagnético. Estas propiedades lo posicionan como un material atractivo para sensores magnetoeléctricos de alta sensibilidad, actuadores controlados eléctricamente y componentes multifuncionales en lógica reconfigurable de nueva generación (Eerenstein y cols., 2006b).

RECOMENDACIONES

Para complementar los hallazgos obtenidos en el estudio teórico sobre las propiedades multiferroicas de la ferrita de bismuto, ya sean considerando sus distintos arreglos antiferromagnéticos se sugieren las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Investigar diferentes concentraciones de la BiFeO_3 y otros dopantes para estudiar cómo afectan estas modificaciones a las propiedades magnéticas y ferroeléctricas de la BiFeO_3 .
- Complementar los resultados teóricos con estudios experimentales de caracterización estructural, magnética y dieléctrica. Las técnicas experimentales como la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) y la magnetometría podrían validar y ajustar las predicciones teóricas obtenidas mediante la DFT.
- Explorar el efecto de diferentes elementos dopantes, tanto trivalentes como divalentes, en la estructura y propiedades de la BiFeO_3 . Este enfoque podría revelar nuevos materiales con propiedades mejoradas o nuevas funcionalidades.
- Analizar cómo cambian las propiedades ferroeléctricas y magnéticas con la temperatura y la presión, utilizando simulaciones bajo diversas condiciones. Esto es clave para evaluar la estabilidad y el rendimiento en aplicaciones prácticas.
- A partir de este trabajo, investigar sus propiedades ópticas, este enfoque puede revelar nuevas aplicaciones en distintos dispositivos.

BIBLIOGRAFIA

- 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.
- Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., y Sawatzky, G. A. (1993, Dec). Density-functional theory and 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)
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., y Giannozzi, P. (2001, Jul). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515–562. (doi:10.1103/RevModPhys.73.515)
- Baroni, S., Giannozzi, P., y Testa, A. (1987, May). Green’s-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1861–1864. (doi:10.1103/PhysRevLett.58.1861)
- Barth, U. V., y Hedin, L. (1972, jul). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629–1642. (doi:10.1088/0022-3719/5/13/012)
- Béa, H., Gajek, M., Bibes, M., y Barthélémy, A. (2008, oct). Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434221.
- Berry, M. V. (1984).

- Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 392(1802), 45–57.
- Bibes, M., Villegas, J. E., y Barthélémy, A. (2011). Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Advances in Physics*, 60(1), 5-84. (doi:10.1080/00018732.2010.534865)
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71, 809-824. Descargado de <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:122934353>
- Bloch, F. (1930, 01 de Mar). Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 61(3), 206-219. Descargado de <https://doi.org/10.1007/BF01339661> doi: 10.1007/BF01339661
- Born, M., y Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. (doi:10.1002/andp.19273892002)
- Boyer, L. L., Cohen, R. E., Krakauer, H., y Smith, W. A. (1990). First principles calculations for ferroelectrics - a vision. *Ferroelectrics*, 111(1), 1-7. (doi:10.1080/00150199008217593)
- Bunge, M., y Sacristán, M. (2002). *La investigación científica: su estrategia y su filosofía*. México: Siglo XXI Editores.
- Busch, G., y Scherrer, P. (1935, 01 de Oct). Eine neue seignette-elektrische substanz. *Naturwissenschaften*, 23(43), 737–737. (doi:10.1007/BF01498152)
- Buschow, K. H. J., y de Boer, F. R. (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Béa, H., Fusil, S., Bouzehouane, K., Bibes, M., Sirena, M., Herranz, G., . . . Barthélémy, A. (2006, feb). Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(2L), L187. Descargado de <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.45.L187> doi: 10.1143/JJAP.45.L187
- Camejo, Y. M., y cols. (2017). Estudio das propiedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em ferrita de bismuto.
- Catalan, G., y Scott, J. (2009, 06). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21, 2463 - 2485. doi: 10.1002/adma.200802849

- Choi, T., Lee, S., Choi, Y. J., Kiryukhin, V., y Cheong, S.-W. (2009). Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*, *324*(5923), 63-66. Descargado de <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1168636> doi: 10.1126/science.1168636
- 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)
- Coey, J. M. D. (1978). Amorphous magnetic order. *Journal of Applied Physics*, *49*(3), 1646-1652. (doi:10.1063/1.324880)
- Cohen, R. E., y Krakauer, H. (1990, Oct). Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, *42*, 6416–6423. (doi:10.1103/PhysRevB.42.6416)
- Cullity, B. D., y Graham, C. D. (2008). *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: Wiley & Sons.
- Curie, J., y Curie, P. (1880). Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Bulletin de la Société minéralogique de France*, *3*(4). (doi:10.3406/bulmi.1880.1564)
- Curie, P. (1894). Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, *3*(1), 393–415. (doi:10.1051/jphystap:018940030039300)
- Debye, P. (1926, 01 de Apr). Bemerkung zu einigen neuen versuchen über einen magneto-elektrischen richteffekt. *Zeitschrift fur Physik*, *36*(4), 300–301. (doi:10.1007/BF01557844)
- Dzyaloshinskii, I. (1960, march). On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *JETP*, *10*(3), 628.
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., y Scott, J. F. (2006a). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, *442*(7104), 759-765. (doi:10.1038/nature05023)
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., y Scott, J. F. (2006b, agosto). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, *442*(7104), 759–765.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà

- dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607.
- Ferreira, A. D. B., Nóvoa, P. R., y Marques, A. T. (2016). Multifunctional material systems: A state-of-the-art review. *Composite Structures*, 151, 3 - 35. (doi:<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.01.028>)
- Fiebig, M. (2005, apr). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), R123–R152. (doi:10.1088/0022-3727/38/8/r01)
- Fletcher, R. (2000). *Practical methods of optimization* (2.^a ed.). Wiley.
- Fock, V. (1930, 01 de Jan). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126–148. (doi:10.1007/BF01340294)
- Fusil, S., Garcia, V., Barthélémy, A., y Bibes, M. (2014). Magnetoelectric devices for spintronics. *Annual Review of Materials Research*, 44(1), 91-116. (doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113315)
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., y M Buongiorno Nardelli, e. a. (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., y Matteo Calandra, e. a. (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)
- Gonze, X. (1995, Aug). Adiabatic density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 52, 1096–1114. (doi:10.1103/PhysRevA.52.1096)
- Gonze, X. (1997, Apr). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55, 10337–10354. (doi:10.1103/PhysRevB.55.10337)
- Gonze, X., Allan, D. C., y Teter, M. P. (1992, Jun). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3603–3606. (doi:10.1103/PhysRevLett.68.3603)
- Gonze, X., y Vigneron, J.-P. (1989, Jun). Density-functional approach to

- nonlinear-response coefficients of solids. *Phys. Rev. B*, *39*, 13120–13128. (doi:10.1103/PhysRevB.39.13120)
- Gubanov, V. A., Liechtenstein, A. I., y Postnikov, A. V. (1992). *Magnetism and the electronic structure of crystals*. New York: Springer-Verlag.
- Gunnarsson, O., y Lundqvist, B. I. (1976, May). Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, *13*, 4274–4298. (doi:10.1103/PhysRevB.13.4274)
- 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)
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(29), 6694-6709. (doi:10.1021/jp000114x)
- Himmertoglu, 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.
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, Nov). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, *136*, B864–B871. (doi:10.1103/PhysRev.136.B864)
- 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)
- Hurd, C. M. (1982). Varieties of magnetic order in solids. *Contemporary Physics*, *23*(5), 469-493. (doi:10.1080/00107518208237096)
- Irfan, S., Shen, Y., Rizwan, S., Wang, H.-C., Khan, S. B., y Nan, C.-W. (2017). Band-gap engineering and enhanced photocatalytic activity of sm and mn doped BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, *100*(1), 31–40. doi: 10.1111/jace.14487
- Jaime, M., Saul, A., Salamon, M., Zapf, V. S., Harrison, N., Durakiewicz, T., ... Gofryk, K. (2017). Piezomagnetism and magnetoelastic memory in uranium dioxide. *Nature Communications*, *8*(1), 99. (doi:10.1038/s41467-017-00096-4)
- James, R. D., y Wuttig, M. (1998). Magnetostriction of martensite. *Philosophical*

- Magazine A*, 77(5), 1273-1299. (doi:10.1080/01418619808214252)
- Ju, S., Cai, T.-Y., y Guo, G.-Y. (2009). Electronic structure, linear, and nonlinear optical responses in magnetoelectric multiferroic material bifeo₃. *The Journal of chemical physics*, 130(21). doi: 10.1063/1.3146796
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., y Tokura, Y. (2003, November). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962), 55-58. Descargado de https://ideas.repec.org/a/nat/nature/v426y2003i6962d10.1038_nature02018.html doi: 10.1038/nature02018
- 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)
- Kubel, F., y Schmid, H. (1990, 12). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite bifeo₃. *Acta Crystallographica Section B-structural Science - ACTA CRYSTALLOGR B-STRUCT SCI*, 46, 698-702. doi: 10.1107/S0108768190006887
- Lee, J.-H., Oak, M.-A., Choi, H. J., Son, J. Y., y Jang, H. M. (2012). Rhombohedral–orthorhombic morphotropic phase boundary in bifeo₃-based multiferroics: first-principles prediction. *J. Mater. Chem.*, 22, 1667-1672. Descargado de <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM13582A> doi: 10.1039/C1JM13582A
- Lendlein, A., y Trask, R. S. (2018, aug). Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research. *Multifunctional Materials*, 1(1), 010201. Descargado de <https://dx.doi.org/10.1088/2399-7532/aada7b> doi: 10.1088/2399-7532/aada7b
- Lichtenstein, 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. (1977). *Principles and applications of ferroelectricis and*

related materials. Oxford: Clarendon Press.

- Lu, J., Günther, A., Schrettle, F., Mayr, F., Krohns, S., Lunkenheimer, P., ... Loidl, A. (2010). On the room temperature multiferroic BiFeO₃: magnetic, dielectric and thermal properties. *The European Physical Journal B*, 75(4), 451–460. Descargado de <https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00170-x> doi: 10.1140/epjb/e2010-00170-x
- Ma, J., Hu, J., Li, Z., y Nan, C.-W. (2011). Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, 23(9), 1062-1087. (doi:10.1002/adma.201003636)
- Marrows, C., Chapon, L., y Langridge, S. (2009). Spintronics and functional materials. *Materials Today*, 12(7), 70 - 77. (doi:[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70232-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70232-9))
- 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)
- Moriya, T. (1960, Oct). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120, 91–98. (doi:10.1103/PhysRev.120.91)
- Mott, N. F. (1949, jul). The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7), 416–422. (doi:10.1088/0370-1298/62/7/303)
- Murnaghan, F. D. (1944, sep). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9), 244–247. doi: 10.1073/pnas.30.9.244
- Nagata Tejada, S. E. A. (2019). Cálculos de estructura electrónica en perovskitas BiFeO₃ y YCrO₃. *Revista Científica de Materiales*.
- Neaton, J., Ederer, C., Waghmare, U., Spaldin, N., y Rabe, K. (2004, 08). First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 71. doi: 10.1103/PhysRevB.71.014113
- Néel, L. (1955). Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Advances in Physics*, 4, 191-243. Descargado de <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:120542036>

- Néel, M. L. (1948). Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.*, 12(3), 137-198. doi: 10.1051/anphys/194812030137
- Newnham, R., y Cross, L. (1974a). Symmetry of secondary ferroics. i. *Materials Research Bulletin*, 9(7), 927 - 933. (doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90172-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90172-X))
- Newnham, R., y Cross, L. (1974b). Symmetry of secondary ferroics. ii. *Materials Research Bulletin*, 9(8), 1021 - 1031. (doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90012-9))
- O'Dell, T. H. (1962). The electrodynamic of magneto-electric media. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 7(82), 1653-1669. (doi:10.1080/14786436208213701)
- Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., ... Scott, J. F. (2008, Jan). β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 77, 014110. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.014110> doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110
- 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)
- Pilgrim, S. (2001). Electrostrictive ceramics for sonar projectors. En K. J. Buschow y cols. (Eds.), *Encyclopedia of materials: Science and technology* (p. 2738 - 2743). Oxford: Elsevier.
- Ramesh, R., y Spaldin, N. (2007, 02). Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nature materials*, 6, 21-9. doi: 10.1038/nmat1805

- Resta, R. (1992). Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, *136*(1), 51-55. (doi:10.1080/00150199208016065)
- Resta, R. (1994, Jul). Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, *66*, 899–915. (doi:10.1103/RevModPhys.66.899)
- Richter, M. (2001). Chapter 2 density functional theory applied to 4f and 5f elements and metallic compounds. En (Vol. 13, p. 87 - 228). Elsevier. (doi:https://doi.org/10.1016/S1567-2719(01)13006-4)
- Ryzhii, V. (2008, aug). Heterostructure terahertz devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*(38), 380301. Descargado de <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/38/380301> doi: 10.1088/0953-8984/20/38/380301
- Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., ... Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*, *432*(7013), 84-87. (doi:10.1038/nature03028)
- Sampieri, R. H., Collado, C. F., y Lucio, P. B. (2014). *Metodología de la investigación* (6.^a ed.). México: McGraw-Hill.
- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, *162*(1), 317-338. (doi:10.1080/00150199408245120)
- Scott, J. F. (2007). Applications of modern ferroelectrics. *Science*, *315*(5814), 954–959. (doi:10.1126/science.1129564)
- Slater, J. C. (1929, Nov). The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, *34*, 1293–1322. (doi:10.1103/PhysRev.34.1293)
- 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)
- Spaldin, N. A. (2011). *Magnetic materials fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Spaldin, N. A., y Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics.

Science, 309(5733), 391–392.

Speranskaya, E. I., Skorikov, V. M., Rode, E. Y., y Terekhova, V. A. (1965, 01 de May). The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 14(5), 873-874. Descargado de <https://doi.org/10.1007/BF00845708> doi: 10.1007/BF00845708

Sternheimer, R. M. (1954, Nov). Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Phys. Rev.*, 96, 951–968. (doi:10.1103/PhysRev.96.951)

Tang, X., y Kou, L. (2019, 07 de Nov). Two-dimensional ferroics and multiferroics: Platforms for new physics and applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(21), 6634-6649. Descargado de <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01969> doi: 10.1021/acs.jpcllett.9b01969

Thomas, L. H. (1927).

Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(5), 542–548.

Uchino, K. (2010). *Ferroelectric devices* (2.^a ed.). New York: Taylor & Francis Group, LLC.

Udvardi, L., Khmelevskiy, S., Szunyogh, L., Mohn, P., y Weinberger, P. (2006, Mar). Helimagnetism and competition of exchange interactions in bulk giant magnetoresistance alloys based on Mn₂. *Phys. Rev. B*, 73, 104446. (doi:10.1103/PhysRevB.73.104446)

Valasek, J. (1921, Apr). Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.*, 17, 475–481. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.17.475> (doi:10.1103/PhysRev.17.475)

Vanderbilt, D. (1990, Apr). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41, 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)

- Wainer, E., y Salomon, N. (1943). Electrical reports titanium alloys manufacturing division. *National Lead Co. Reports*, 8, 10.
- Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., . . . Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613), 1719–1722. (doi:10.1126/science.1080615)
- Wang, N., Luo, X., Han, L., Zhang, Z., Zhang, R., Olin, H., y Yang, Y. (2020, 28 de Mar). Structure, performance, and application of BiFeO₃ nanomaterials. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 81. Descargado de <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00420-6> doi: 10.1007/s40820-020-00420-6
- Weiss, P. (1906). La variation du ferromagnétisme avec la température. *Compt. Rend.*, 143, 1136–1139.
- Wood, V. E., y Austin, A. (1974). Possible applications for magnetoelectric materials. *Int. J. Magn*, 5(4), 303–315.
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North-Holland.
- Yamazaki, T., Ishiyama, J., Noya, Y., Kurihara, M., y Yaguchi, H. (2015). Non-equilibrium behavior of the magnetization in the helimagnetic phases of the rare earth alloys R_{1-x}Y_x (R = Gd, Tb, Dy). *Physics Procedia*, 75, 911 - 917. (20th International Conference on Magnetism, ICM 2015)
- Yang, S. Y., Seidel, J., Byrnes, S. J., Shafer, P., Yang, C.-H., Rossell, M. D., . . . Ramesh, R. (2010, febrero). Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology*, 5(2), 143–147.

ANEXOS

Scripts de entrada y salida para cálculos en Quantum Espresso

Antes de iniciar una simulación en el software Quantum Espresso se debe preparar un archivo de entrada las cuales contiene los datos y condiciones de simulacion, siendo los datos iniciales tomados de las referencias bibliográficas. Para comenzar a simular el sistema estudiado, primeramente se debe ejecutar el comando *pw.x*, proporcionando como parámetros el nombre del archivo de entrada *.in* y un nombre para el archivo de salida *.out*, tal como se indica a continuación.

```
pw.x < vc-relax.in > vc-relax.out
```

El archivo de entrada *vc-relax.in* que sirve para optimizar la forma de la celda unitaria y las posiciones atómicas del BiFeO_3 AMF-G modificado contiene la siguiente información.

```
&CONTROL # Se define el control general de la simulación
  calculation = "vc-relax" # Tipo de cálculo
  pseudo_dir = '/home/Pseudo/pbe', # Directorio del pseudopotencial
  restart_mode= "from_scratch" # Modo de reinicio
  outdir = "./out" # Directorio para el archivo de salida
```

```

    prefix = "BiFeO3" # Prefijo para nombrar archivo de salida
/
&SYSTEM # Parametros del sistema
    ibrav          = 4 # Tipo de celda
    celldm(1)     = 10.654682687449649 # Parametros de red
    celldm(3)     = 2.4961548062761953
    degauss       = 1.00000e-02 # Amplitud de la gaussiana
    ecutrho       = 320.0 # Energía de corte (la densidad)
    ecutwfc       = 40.0 # Energía de corte (funciones de onda)
    nat           = 30 # Cantidad de átomos
    nspin         = 2 # N° sentido de spín
    ntyp          = 5 # N° de tipos de átomos
    occupations   = "smearing" # Tipo de ocupaciones
    smearing      = "gaussian" # Tipo de propagación
    starting_magnetization(1) = 0.0 # M_init para cada tipo de átomo
    starting_magnetization(2) = 0.0
    starting_magnetization(3) = 0.5
    starting_magnetization(4) = -0.5
    starting_magnetization(5) = 0.5
/
&ELECTRONS # Parametros relacionados con electrones
    conv_thr      = 1.00000e-06 # Umbral de convergencia para el scf
    diagonalization = "cg" # Método de diagonalización
    electron_maxstep = 200 # Número máximo de iteraciones en un paso de scf
    mixing_beta   = 4.00000e-01 # factor de mezcla para el csf
    mixing_mode   = "plain" # Modo de mezcla
    startingpot   = "atomic" # Punto de inicio (potencial)
    startingwfc   = "atomic+random" # Punto de inicio (funciones de onda)
/
&ions # Parámetros para el movimiento de iones

```

```

ion_dynamics = 'bfgs', # Tipo de dinámica para optimización iónica
ion_positions = 'default' # Configuración de las posiciones de los iones
/
&cell # Parámetros para la relajación de la celda
cell_dynamics = 'bfgs', # Método de relajación de la celda
/
HUBBARD (ortho-atomic) # Correcciones de Hubbard para ciertos átomos
U Fe1-3d 2.43461 # Hubbar para orbitales d del hierro
U Fe2-3d 2.43461
/
K_POINTS {automatic} # Define la malla de puntos-k utilizada
para muestrear la estructura recíproca
6 6 6 0 0 0

ATOMIC_SPECIES # Nombre, masa atómica, pseudopotencial para cada tipo de átomo
Bi 208.98038 Bi.pbe-dn-rrkjus_psl.0.2.2.UPF
O 15.99940 O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.1.UPF
Fe1 55.84500 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF
Fe2 55.84500 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF
Nd 144.24200 Nd.pbe-spdn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF

ATOMIC_POSITIONS {crystal} # Posiciones atómicas, unidad const de red
Fe1 0.0000000000 0.0000000000 0.7302863537
Fe2 0.3333330000 0.6666670000 0.8880194231
Fe1 0.3333330000 0.6666670000 0.3871977417
Fe2 0.6666670000 0.3333330000 0.5553532753
Fe1 0.6666670000 0.3333330000 0.0576902954
Fe2 0.0000000000 0.0000000000 0.2237199340
Bi 0.6666670000 0.3333330000 0.8364081856
Bi 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 0 0 0 #fijo

```

Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.5004452345
Nd	0.3333330000	0.6666670000	0.6559250696
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1647436542
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3337291397
O	0.2519799041	0.9073001409	0.7926407362
O	0.0926998591	0.3446797632	0.7926407362
O	0.6553202368	0.7480200959	0.7926407362
O	0.4296163714	0.4137657813	0.9568192672
O	0.9841494099	0.5703836286	0.9568192672
O	0.5862342187	0.0158505901	0.9568192672
O	0.5773145745	0.5663168772	0.4568700234
O	0.4336831228	0.0109976973	0.4568700234
O	0.9890023027	0.4226854255	0.4568700234
O	0.7764045759	0.0919555751	0.6201293883
O	0.3155509992	0.2235954241	0.6201293883
O	0.9080444249	0.6844490008	0.6201293883
O	0.9201476536	0.2370820823	0.1233291021
O	0.7629179177	0.6830655722	0.1233291021
O	0.3169344278	0.0798523464	0.1233291021
O	0.0947422251	0.7437342184	0.2881833360
O	0.6489919933	0.9052577749	0.2881833360
O	0.2562657816	0.3510080067	0.2881833360

Una vez finalizada la simulacion se obtiene un archivo de salida vc-relax.out, las cuales contiene las posiciones atómicas y los parámetros de la celda unitaria optimizadas, en este caso se muestra una parte del archivo de salida del BiFeO₃ AMF-G modificado.

File ./out/BiFeO3.bfgs deleted, as requested

Begin final coordinates

new unit-cell volume = 2343.50486 a.u.³ (347.27159 Ang³)

density = 8.66536 g/cm³

CELL_PARAMETERS (alat= 10.65468269)

0.971288970	-0.000000000	0.000000000
-0.485644485	0.841160923	0.000000000
-0.000000000	-0.000000000	2.371465174

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Fe1	-0.000000000	-0.000000000	0.7372846139	
Fe2	0.333333000	0.666667000	0.8961664835	
Fe1	0.333333000	0.666667000	0.3991086597	
Fe2	0.666667000	0.333333000	0.5639164397	
Fe1	0.666667000	0.333333000	0.0673357364	
Fe2	0.000000000	0.000000000	0.2355260900	
Bi	0.666667000	0.333333000	0.8325043977	
Bi	0.000000000	0.000000000	0.0000000000	0 0 0
Bi	-0.000000000	-0.000000000	0.5044754127	
Nd	0.333333000	0.666667000	0.6544877804	
Bi	0.333333000	0.666667000	0.1653322296	
Bi	0.666667000	0.333333000	0.3377435070	
O	0.2528575972	0.9016567506	0.7991217109	
O	0.0983432494	0.3512008465	0.7991217109	
O	0.6487991535	0.7471424028	0.7991217109	
O	0.4316509089	0.4172028262	0.9675313296	
O	0.9855519173	0.5683490911	0.9675313296	
O	0.5827971738	0.0144480827	0.9675313296	
O	0.5711031175	0.5568428391	0.4753980965	
O	0.4431571609	0.0142602783	0.4753980965	
O	0.9857397217	0.4288968825	0.4753980965	
O	0.7633817816	0.0858431841	0.6319590228	

0	0.3224614025	0.2366182184	0.6319590228
0	0.9141568159	0.6775385975	0.6319590228
0	0.9167884966	0.2337272699	0.1356314554
0	0.7662727301	0.6830612276	0.1356314554
0	0.3169387724	0.0832115034	0.1356314554
0	0.0990913579	0.7483782002	0.3025129499
0	0.6492868423	0.9009086421	0.3025129499
0	0.2516217998	0.3507131577	0.3025129499

End final coordinates

Con los datos obtenidos en el vc-relax.out desarrollamos el archivo de entrada scf.in del cálculo auto-consistente, para calcular las funciones de ondas y los niveles de energía del BiFeO₃ AMF-G modificado.

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = '/home/Pseudo/pbe',
  verbosity = "high"
  restart_mode= "from_scratch"
  outdir = "./out"
  prefix = "BiFeO3"
/

&SYSTEM
 ibrav = 4
  celldm(1) = 10.654682687449649
  celldm(3) = 2.4961548062761953
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 320.0

```

```

ecutwfc          = 40.0
nat              = 30
nspin            = 2
ntyp             = 5
occupations      = "smearing"
smearing         = "gaussian"
starting_magnetization(1) = 0.00000e+00
starting_magnetization(2) = 0.00000e+00
starting_magnetization(3) = 0.5
starting_magnetization(4) = -0.5
starting_magnetization(5) = 0.5
/

&ELECTRONS
conv_thr         = 1.00000e-06
diagonalization = "david"
electron_maxstep = 200
mixing_beta      = 4.00000e-01
mixing_mode      = "plain"
startingpot      = "atomic"
startingwfc      = "atomic+random"
/

K_POINTS {automatic}
6 6 6 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Bi      208.98038 Bi.pbe-dn-rrkjus_psl.0.2.2.UPF
O       15.99940 O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
Fe1     55.84500 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF

```

Fe2 55.84500 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF

Nd 144.24200 Nd.pbe-n-nc3.UPF

HUBBARD (ortho-atomic)

U Fe1-3d 2.43461

U Fe2-3d 2.43461

U Nd-4f 4.60000

ATOMIC_POSITIONS {crystal}

Fe1	0.0000000000	0.0000000000	0.7302863537
Fe2	0.3333330000	0.6666670000	0.8880194231
Fe1	0.3333330000	0.6666670000	0.3871977417
Fe2	0.6666670000	0.3333330000	0.5553532753
Fe1	0.6666670000	0.3333330000	0.0576902954
Fe2	0.0000000000	0.0000000000	0.2237199340
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.8364081856
Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.5004452345
Nd	0.3333330000	0.6666670000	0.6559250696
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1647436542
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3337291397
O	0.2519799041	0.9073001409	0.7926407362
O	0.0926998591	0.3446797632	0.7926407362
O	0.6553202368	0.7480200959	0.7926407362
O	0.4296163714	0.4137657813	0.9568192672
O	0.9841494099	0.5703836286	0.9568192672
O	0.5862342187	0.0158505901	0.9568192672
O	0.5773145745	0.5663168772	0.4568700234
O	0.4336831228	0.0109976973	0.4568700234
O	0.9890023027	0.4226854255	0.4568700234

0	0.7764045759	0.0919555751	0.6201293883
0	0.3155509992	0.2235954241	0.6201293883
0	0.9080444249	0.6844490008	0.6201293883
0	0.9201476536	0.2370820823	0.1233291021
0	0.7629179177	0.6830655722	0.1233291021
0	0.3169344278	0.0798523464	0.1233291021
0	0.0947422251	0.7437342184	0.2881833360
0	0.6489919933	0.9052577749	0.2881833360
0	0.2562657816	0.3510080067	0.2881833360

En la siguiente sección se muestra parte del archivo de salida del scf.out, se muestra la parte energética del sistema BiFeO₃ AMF-G modificado.

the Fermi energy is 11.0311 ev

```
! total energy = -2982.10019030 Ry
  estimated scf accuracy < 0.00000093 Ry
  smearing contrib. (-TS) = -0.00000000 Ry
  internal energy E=F+TS = -2982.10019030 Ry
```

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

```
one-electron contribution = -1394.43189065 Ry
hartree contribution = 869.46911953 Ry
xc contribution = -599.95385689 Ry
ewald contribution = -1857.63914719 Ry
Hubbard energy = 0.45558489 Ry
total magnetization = 3.00 Bohr mag/cell
absolute magnetization = 28.90 Bohr mag/cell
```

convergence has been achieved in 96 iterations

Scripts de los gráficos usados en python

Scripts para graficar la estructura de bandas del BiFeO₃ AMF-G modificado.

```
# Librerías usadas para el gráfico
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# Configuración general
plt.rcParams['font.family'] = 'Times New Roman'
plt.rcParams['font.size'] = 26

# Parámetros comunes
dim1 = -5
dim2 = -dim1
xx = 0.5774
xm = 0.9107
xg = 1.5773
xz = 1.7776
xr = 2.3550
xa = 2.6883
xmax = 3.3550
lpos = dim1 - 0.6 # Ajustar este valor para mover las etiquetas hacia abajo

# Función para manejar discontinuidades en los datos
def plot_band_structure(ax, data, e_fermi, color='blue'):
    x = data[:, 0]
    y = data[:, 1] - e_fermi

# Identificar discontinuidades
```

```

discontinuities = np.where(np.abs(np.diff(x)) > 0.5)[0]

# Graficar segmentos separados por discontinuidades
start = 0
for idx in discontinuities:
ax.plot(x[start:idx + 1], y[start:idx + 1], color=color, linewidth=1.5)
start = idx + 1
    ax.plot(x[start:], y[start:], color=color, linewidth=1.5)

# Crear figura y subplots "1x2 subplot"
fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(1, 2, figsize=(20, 8))

# Ajustar la distancia entre subplots
plt.subplots_adjust(wspace=0.4)

# --- Primer gráfico ---
e_fermi_1 = 11.3214
data_1 = np.loadtxt('bandsA.dat.gnu') # Ingresar archivo en (')

# Añadir título al primer gráfico
ax1.set_title('(a)', fontsize=45, loc='center', pad=20)

ax1.set_xlim(0, xmax)
ax1.set_ylim(dim1, dim2)
ax1.axhline(y=0, color='red', linewidth=2)

for x in [xx, xm, xg, xz, xr, xa]:
    ax1.axvline(x=x, color='black', linewidth=2, linestyle='--')

# titulo de los ejes

```

```

ax1.set_ylabel("E-E$_F$ (eV)")
ax1.set_xticks([])

# Puntos de alta simetría tomados en la primera zona de Brillouin
ax1.text(0, lpos, r'$\Gamma$', ha='center')
ax1.text(xx, lpos, 'M', ha='center')
ax1.text(xm, lpos, 'K', ha='center')
ax1.text(xg, lpos, r'$\Gamma$', ha='center')
ax1.text(xz, lpos, 'A', ha='center')
ax1.text(xr, lpos, 'L', ha='center')
ax1.text(xa, lpos, 'H', ha='center')
ax1.text(xmax, lpos, 'A', ha='center')
ax1.text(xmax + 0.2, 0, r'$E_{F}$', ha='center', fontstyle='italic')

plot_band_structure(ax1, data_1, e_fermi_1)

# Guardar y mostrar la gráfica
plt.tight_layout()
plt.savefig('bands A y G.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Scripts para gráficar la densidad de estados locales LDOS del BiFeO₃ AMF-G modificado.

```

# Implementation of matplotlib function
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

plt.rcParams["font.family"]="Times New Roman"

```

```

plt.rcParams.update({'font.size':15})

# Leer datos
datos1 = np.loadtxt("ldos(Bi)1(s).dat")
datos2 = np.loadtxt("ldos(Bi)2(p).dat")
datos3 = np.loadtxt("ldos(Bi)3(d).dat")
datos4 = np.loadtxt("ldos(Fe1)2(s).dat")
datos5 = np.loadtxt("ldos(Fe2)2(s).dat")
datos6 = np.loadtxt("ldos(Fe1)4(p).dat")
datos7 = np.loadtxt("ldos(Fe2)4(p).dat")
datos8 = np.loadtxt("ldos(Fe1)5(d).dat")
datos9 = np.loadtxt("ldos(Fe2)5(d).dat")
datos10 = np.loadtxt("ldos(O)1(s).dat")
datos11 = np.loadtxt("ldos(O)2(p).dat")
datos12 = np.loadtxt("ldos(Nd)4(s).dat")
datos13 = np.loadtxt("ldos(Nd)1(p).dat")
datos14 = np.loadtxt("ldos(Nd)2(d).dat")
datos15 = np.loadtxt("ldos(Nd)3(f).dat")

# Separar los datos en columnas

# Orbitales s, p, d bismuto
x1 = datos1[:, 0]
y1 = datos1[:, 1]
z1 = datos1[:, 2]

y2 = datos2[:, 1]
z2 = datos2[:, 2]

y3 = 2 * datos3[:, 1]

```

```

z3 = 2 * datos3[:, 2]

# Orbital s, p, d fierro
y4 = 2 * datos4[:, 1]
z4 = 2 * datos4[:, 2]

y5 = 2 * datos5[:, 1]
z5 = 2 * datos5[:, 2]

y6 = 2 * datos6[:, 1]
z6 = 2 * datos6[:, 2]

y7 = 2 * datos7[:, 1]
z7 = 2 * datos7[:, 2]

y8 = datos8[:, 1]
z8 = datos8[:, 2]

y9 = datos9[:, 1]
z9 = datos9[:, 2]

x = x1

y = (y4 + y5) / 2
z = (z4 + z5) / 2

m = (y6 + y7) / 2
n = (z6 + z7) / 2

o = (y8 + y9) / 2

```

```

p = (z8 + z9) / 2

# Orbitales s, p, oxígeno
y10 = 5 * datos10[:, 1]
z10 = 5 * datos10[:, 2]

y11 = datos11[:, 1]
z11 = datos11[:, 2]

# Orbitales s, p, d, f Neodimio

y12 = datos12[:, 1]
z12 = datos12[:, 2]

y13 = datos13[:, 1]
z13 = datos13[:, 2]

y14 = datos14[:, 1]
z14 = datos14[:, 2]

y15 = datos15[:, 1]
z15 = datos15[:, 2]

# Crear cuatro gráficos
fig, axs = plt.subplots(2, 2, figsize=(12, 12))
fig.subplots_adjust(hspace=0.25, wspace=0.2)

# Bismuto
axs[0, 0].axvline(x=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[0, 0].axhline(y=0, color='#330000', linewidth=0.6)

```

```

axs[0, 0].plot(x, y1, color='#FF9900', linewidth=0.8, label='s')
axs[0, 0].plot(x, -z1, color='#FF9900', linewidth=0.8)
axs[0, 0].plot(x, y2, color='#FF0033', linewidth=0.8, label='p')
axs[0, 0].plot(x, -z2, color='#FF0033', linewidth=0.8)
axs[0, 0].plot(x, 4*y3, color='#3300FF', linewidth=0.8, label='d')
axs[0, 0].plot(x, 4*(-z3), color='#3300FF')
axs[0, 0].set_xlim([-8, 6])
axs[0, 0].set_ylim([-6, 6])
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=12, ncol=3)

```

Fierro

```

axs[0, 1].axvline(x=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[0, 1].axhline(y=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[0, 1].plot(x, y, color='#FF9900', linewidth=0.8, label='s')
axs[0, 1].plot(x, -z, color='#FF9900', linewidth=0.8)
axs[0, 1].plot(x, m, color='#FF0033', linewidth=0.8, label='p')
axs[0, 1].plot(x, -n, color='#FF0033', linewidth=0.8)
axs[0, 1].plot(x, o, color='#3300FF', linewidth=0.8, label='d')
axs[0, 1].plot(x, -p, color='#3300FF', linewidth=0.8)
axs[0, 1].set_xlim([-8, 6])
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=12, ncol=3)

```

Oxígeno

```

axs[1, 0].axvline(x=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[1, 0].axhline(y=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[1, 0].plot(x, y10, color='#FF9900', linewidth=0.8, label='s')

```

```

axs[1, 0].plot(x, -z10, color='#FF9900', linewidth=0.8)
axs[1, 0].plot(x, y11, color='#FF0033', linewidth=0.8, label='p')
axs[1, 0].plot(x, -z11, color='#FF0033', linewidth=0.8)
axs[1, 0].set_xlim([-8, 6])
axs[1, 0].set_ylim([-15, 15])
axs[1, 0].set_xlabel('E-E$_F$ (eV)')
axs[1, 0].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[1, 0].legend(loc='upper right', frameon=False, fontsize=12, ncol=2)

# Neodimio
axs[1, 1].axvline(x=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[1, 1].axhline(y=0, color='#330000', linewidth=0.6)
axs[1, 1].plot(x, 4*y12, color='#FF9900', linewidth=0.8, label='s')
axs[1, 1].plot(x, 4*(-z12), linewidth=0.8, color='#FF9900')
axs[1, 1].plot(x, 4*y13, color='#FF0033', linewidth=0.8, label='p')
axs[1, 1].plot(x, 4*(-z13), color='#FF0033', linewidth=0.8)
axs[1, 1].plot(x, 1.3*y14, color='#3300FF', linewidth=0.8, label='d')
axs[1, 1].plot(x, 1.3*(-z14), color='#3300FF', linewidth=0.8)
axs[1, 1].plot(x, y15, color='black', linewidth=0.8, label='f')
axs[1, 1].plot(x, -(z15), color='black', linewidth=0.8)
axs[1, 1].set_xlim([-8, 6])
axs[1, 1].set_ylim([-11, 8])
axs[1, 1].set_xlabel('E-E$_F$ (eV)')
axs[1, 1].set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
axs[1, 1].legend(loc='lower left', frameon=False, fontsize=12, ncol=2)

# Títulos de los gráficos
axs[0, 0].title.set_text("(a)")
axs[0, 0].title.set_fontsize(27)
axs[0, 1].title.set_text("(b)")

```

```

axs[0, 1].title.set_fontsize(27)
axs[1, 0].title.set_text("(c)")
axs[1, 0].title.set_fontsize(27)
axs[1, 1].title.set_text("(d)")
axs[1, 1].title.set_fontsize(27)

# Guardar y mostrar la gráfica
plt.tight_layout()
plt.savefig('LDOS.BiFeO3GM.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Scripts para graficar la densidad de carga del BiFeO₃ AMF-G modificado.

```

# Librerías usadas para este gráfico
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.axes_grid1 import make_axes_locatable
import numpy as np

# Estilos de gráfico
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 20})

# Leer datos de 2 archivos independientemente
datosxz=np.loadtxt("rho_xzpuro.dat")
datosyz=np.loadtxt("rho_xz.dat")

# Separar los datos en columnas del primer archivo
x1 = datosxz[:, 0]
y1 = datosxz[:, 1]

```

```

z1 = datosxz[:, 2]

# Separar los datos en columnas del segundo archivo
x2 = datosyz[:, 0]
y2 = datosyz[:, 1]
z2 = datosyz[:, 2]

# Ajustar las curvas de nivel
niveles = (np.linspace(0, 1, 20))**3

# Dimensión de los gráficos
fig = plt.figure(figsize=(11, 10))
ax1 = fig.add_subplot(121)
ax1.set_aspect('equal')
        ax2 = fig.add_subplot(122)
        ax2.set_aspect('equal')

# Curvas de nivel para identificar las distorsiones octahédricas
im1 = ax1.tricontourf(x1, y1, z1, cmap="gist_rainbow")
ax1.tricontour(x1, y1, z1, levels=niveles, linewidths=0.5)

# Titulos y etiquetas de los átomos que se encuentran sobre el plano cristalino
ax1.set_title('(a)', size=26)
ax1.set_xlabel='x(bohr)', ylabel='z(bohr)'
ax1.text(8.7, 23.5, 'Fe', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax1.text(8.7, 17.6, 'Bi', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax1.text(8.7, 10.2, 'Fe', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax1.text(8.7, 4.3, 'Bi', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax1.text(1.6, 16.3, 'O', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax1.text(1.9, 3, 'O', size=22, ha='center', va='center', color='white')

```

```

# Barra de colores del gráfico 1
divider = make_axes_locatable(ax1)
cax = divider.append_axes('right', size='5%', pad=0.05)
fig.colorbar(im1, cax=cax, orientation='vertical')

# Curvas de nivel para identificar las distorsiones octahédricas
im2 = ax2.tricontourf(x2, y2, z2, cmap="gist_rainbow")
ax2.tricontour(x2, y2, z2, levels=niveles, linewidths=0.5)

# Titulos y etiquetas de los átomos que se encuentran sobre el plano cristalino
ax2.set_title('(b)', size=26)
ax2.set(xlabel='x(bohr)', ylabel='z(bohr)')
ax2.text(8.7, 22.7, 'Fe', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax2.text(8.7, 16.5, 'Nd', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax2.text(8.7, 10, 'Fe', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax2.text(8.7, 4, 'Bi', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax2.text(1.3, 16, 'O', size=22, ha='center', va='center', color='white')
ax2.text(1.9, 3.35, 'O', size=22, ha='center', va='center', color='white')

# Barra de colores del gráfico 2
divider = make_axes_locatable(ax2)
cax = divider.append_axes('right', size='5%', pad=0.05)
fig.colorbar(im2, cax=cax, orientation='vertical');

# Guarda y muestra la gráfica
plt.savefig("cargaGM.pdf",format="pdf",bbox_inches='tight')
plt.show()

```

ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS DE LA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO₃)

Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología
<p>General: ¿Cómo la teoría de la funcional de densidad explica las propiedades multiferróicas de la ferrita de bismuto (BiFeO₃), y las variaciones que presentan estas propiedades al introducir iones de tierras raras como impurezas por sustitución en la estructura cristalina del BiFeO₃?</p> <p>Específicos:</p> <p>a) ¿Cuáles son las configuraciones de la estructura cristalina que describen los arreglos antiferromagnéticos del BiFeO₃, con simetría de grupo R3c, en el estado fundamental?</p> <p>b) ¿Cuáles son las características de la estructura de bandas y la densidad de estados del BiFeO₃ con simetría de grupo R3c de acuerdo a la teoría de la funcional de densidad?</p> <p>c) ¿Cómo influye la presencia de iones de tierras raras dentro de la estructura cristalina del BiFeO₃ en las propiedades multiferróicas?</p>	<p>General: Analizar mediante la teoría de la funcional de densidad las propiedades multiferróicas de la ferrita de bismuto (BiFeO₃), así como las variaciones que presentan éstas propiedades al introducir iones de tierras raras como impurezas por sustitución en su estructura cristalina.</p> <p>Específicos:</p> <p>a) Determinar las características de la estructura de bandas y la densidad de estados del BiFeO₃ con simetría de grupo R3c para explicar su naturaleza dieléctrica y antiferromagnética dentro la teoría de la funcional de densidad.</p> <p>b) Analizar las variaciones de las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas del BiFeO₃ con simetría de grupo R3c (grupo espacial) al introducir iones de tierras raras como defectos por sustitución en lugar del bismuto.</p> <p>c) Analizar las variaciones de las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas del BiFeO₃ con simetría de grupo R3c (grupo espacial) al introducir iones de tierras raras como defectos por sustitución en lugar del bismuto.</p>	<p>General: La teoría de la DFT es eficiente para determinar la estructura cristalina, las bandas de energía y la densidad de estados que permiten explicar las propiedades electrónicas del BiFeO₃, y por tanto permite descifrar su comportamiento ferroeléctrico y magnético, del mismo modo los cambios de estas propiedades bajo la presencia de impurezas.</p> <p>Específicos:</p> <p>a) El proceso de minimización de energía, es eficiente para determinar las características de la estructura cristalina del BiFeO₃ en el estado fundamental, a partir de establecer como dato de entrada la simetría de grupo R3c, las direcciones del espín electrónico y posiciones atómicas iniciales consideradas de la fase cúbica.</p> <p>b) La teoría de la DFT, es una teoría eficiente para determinar la estructura de bandas y la densidad de estados del BiFeO₃ mostrando su naturaleza dieléctrica, el comportamiento ferroeléctrico, así como permite determinar las distintas condiciones de antiferromagnetismo, comprobando así la naturaleza multiferróica del BiFeO₃.</p> <p>c) La inclusión de elementos de tierras raras como impurezas por sustitución en la estructura cristalina del BiFeO₃ modifica la naturaleza dieléctrica, cambiando el gap de energía, la polarización eléctrica, y las condiciones de antiferromagnetismo, debido a la presencia de estados <i>f</i> parcialmente llenos en las impurezas.</p>	<p>Tipo y nivel de investigación: Básica / explicativa-analítica.</p> <p>Metodología computacional: Utilizamos el software QUANTUM ESPRESSO para: Relajar el sistema para cada configuración de AFM considerado en estado puro y dopado utilizando el método BFGS. Determinar el potencial de Hubbard del Fe y tierras raras. Resolver las Ec. Kohn-Sham de forma autoconsistente. Determinar estructura de bandas, DOS, LDOS, P_s, M_s y la densidad de carga. Construir los sistemas modificados y desarrollar los procesos de relajación, solución autoconsistente y evaluación de las propiedades electrónicas y magnéticas del material modificado.</p>