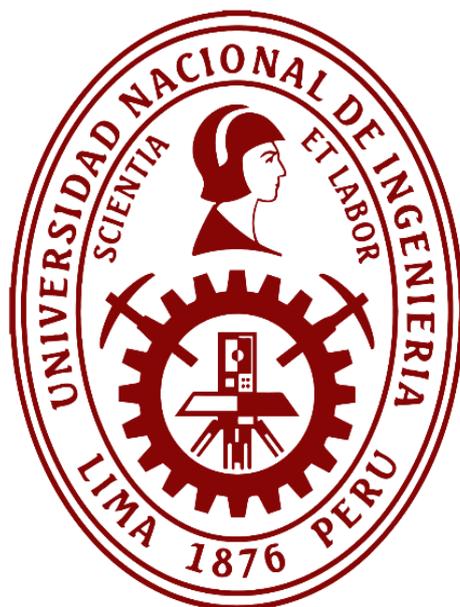


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“Estudio del comportamiento magnético del BiFeO_3
dopado con Cu a partir de primeros principios”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

VICTOR AUGUSTO HOYOS SINCHI

ASESOR:

Dr. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA - PERÚ

2021

*Dedicado a mis padres y hermanos,
quienes desde el inicio me han apoyado
en esta aventura y a mi bella dama que aún
estando lejos siempre me acompaña.*

Agradecimientos

Este trabajo se ha podido desarrollar por el apoyo de diversas personas relacionadas o ajenas a la temática presentada en esta tesis, ya sea con una contribución anímica o científica. Quisiera empezar agradeciendo a mi asesor, el Dr. Hector Loro, quien me ha apoyado en cada momento para el desarrollo y escritura de este trabajo.

Un especial agradecimiento a mis padres Victor y Beatriz, y a mis hermanos José y Adriano, quienes me han acompañado desde el inicio de mi carrera. No quiero dejar de mencionar a mis abuelos Antero y Susana, quienes han dejado una gran huella en mi vida y siempre los tendré en mis pensamientos.

También quiero expresar mis agradecimientos a mi mentor y amigo, el Dr. Juan José Torres Vega, quién me dirigió en el mundo de la física computacional y con sus enseñanzas he podido mejorar en esta área, a Shigeru Nagata quien fue mi aliado en esta importante travesía y a Jahaira que ha sido una apoyo en mi desarrollo académico.

Además quiero reconocer el apoyo que he recibido de mis compañeros de la universidad, quienes me han mostrado su gran carisma y amistad a lo largo de mi vida universitaria y no puedo dejar de mencionar a Ana Dibert, quien aún en la distancia me ha apoyado con las constantes discusiones relacionados al tema central de este trabajo.

Por último quiero agradecer a CONCYTEC por el programa de Maestría convenio Nro 167 UNI-CONCYTEC.

Índice general

Agradecimientos	III
Lista de figuras	VII
Lista de cuadros	XII
Resumen	XIV
Introducción	XV
Capítulo 1: Marco Teórico	1
1.1 La ecuación de Schrödinger	1
1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	2
1.3 Teoría de Hartree	4
1.4 Teoría de Hartree-Fock	5
1.5 Teoría Funcional de Densidad (DFT)	6
1.5.1 Densidad electrónica	6
1.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn	7
1.5.3 Teoría de Kohn-Sham	10
1.5.3.1 La energía total en función de la densidad electrónica	11
1.5.3.2 Aproximación de Densidad Local (LDA)	15
1.5.3.3 Ecuación de Kohn-Sham	16
1.5.4 El parámetro de Hubbard	17
Capítulo 2: Materiales multiferroicos y perovskitas	19
2.1 Materiales multiferroicos	19

2.1.1	Propiedades	20
2.2	Perovskitas	24
2.2.1	Bismuto de Ferrita (BiFeO_3)	27
Capítulo 3: Método Computacional		29
3.1	Energía de Corte	29
3.2	Integración en la primera zona Brillouin (1 ZB)	31
3.3	Pseudopotenciales	33
3.4	Método de respuesta lineal para calcular el parámetro de Hubbard	36
3.5	Quantum ESPRESSO y otros softwares	37
3.6	Procedimiento	40
Capítulo 4: Resultados		44
4.1	Bismuto de Ferrita	44
4.1.1	Energía de corte (E_{corte})	44
4.1.2	Puntos k	45
4.1.3	Optimización de los parámetros de red y posiciones atómicas	46
4.1.4	Energía fundamental	49
4.1.5	Densidad de estados	49
4.1.6	Bandas de energía	54
4.1.7	Supercelda	55
4.1.7.1	Optimización estructural y energía fundamental	55
4.1.7.2	Densidad de estados	56
4.1.7.3	Bandas de energía	59
4.2	Bismuto de ferrita dopado con Cu	60
4.2.1	Energía de corte (E_{corte})	61
4.2.2	Puntos k	62
4.2.3	Concentración 8.33%	63
4.2.3.1	Optimización estructural y energía fundamental	63
4.2.3.2	Densidad de Estados	65
4.2.3.3	Bandas de energía	70
4.2.4	Concentración 16,67%	72

4.2.4.1	Optimización estructural y energía del estado fundamental	72
4.2.4.2	Densidad de estados	74
4.2.4.3	Bandas de energía	79
4.2.5	Concentración 33,33%	80
4.2.5.1	Optimización estructural y energía del estado fundamental	80
4.2.5.2	Densidad de estados	83
4.2.5.3	Bandas de energía	89
4.3	Comparación de los resultados obtenidos	90
4.3.1	Características estructurales	90
4.4	Características magnéticas	94
4.5	Características ferroeléctricas	96
4.6	Características electrónicas	99
Conclusiones		100
Capítulo A: Archivos de entrada de Quantum ESPRESSO		106
A.1	Archivo de entrada para optimizar los parámetros de red y posiciones atómicas	106
A.2	Archivo de entrada para obtener la energía fundamental	109
A.3	Archivo de entrada para obtener la densidad de estados	111
A.4	Archivos de entrada para obtener las bandas de energía	115
Capítulo B: Programas adicionales		118
B.1	Densidad de estado total	118
B.2	Densidad de estado por orbital	119

Índice de figuras

2.1	Ordenamiento ferromagnético.	22
2.2	Ordenamiento antiferromagnético.	23
2.3	Ordenamiento ferrimagnético.	24
2.4	Perovskita ideal.	25
2.5	Estructura de la perovskita CaTiO_3	26
2.6	(a) Celda primitiva del BiFeO_3 . (b) Celda convencional hexagonal del BiFeO_3	28
3.1	Representación gráfica de la energía de corte. Los puntos rojos representan los vectores \vec{G} tomados en cuenta en la sumatoria y los puntos naranjas son los vectores \vec{G} que no son tomados en cuenta en la sumatoria.	30
3.2	1ZB y la zona irreducible de la 1ZB de una red cuadrada simple.	32
3.3	Representación gráfica de los electrones de valencia, electrones de coraza y el núcleo.	34
3.4	Representación gráfica de la función de onda real, potencial real, pseudofunción de onda y pseudopotencial.	35
3.5	Diagrama de flujo del algoritmo de autoconsistencia que usa Quantum ESPRESSO para calcular la energía y otras características de nuestro material.	39
3.6	Ordenamientos antiferromagnéticos que puede tener la celda convencional hexagonal del BiFeO_3 . (a) Arreglo antiferromagnético tipo A del BiFeO_3 . (b) Arreglo antiferromagnético tipo G del BiFeO_3	40
3.7	Supercelda basada en la celda convencional hexagonal del BiFeO_3	42

4.1	(a) Variación de la energía fundamental del BiFeO_3 al variar distintos valores de E_{corte} . (b) Variación del tiempo al ir variando la E_{corte}	45
4.2	(a) Variación de la energía fundamental del BiFeO_3 al ir variando distintos valores de puntos k. (b) Variación del tiempo al ir variando los puntos k.	46
4.3	(a) Variación de la energía de los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3 . (b) Variación de la fuerza aplicada al BiFeO_3 para sus dos ordenamientos antiferromagnéticos.	48
4.4	(a) Densidad de estados total y de cada uno de los elementos del BiFeO_3 . (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.	50
4.5	Bandas de energía del BiFeO_3 siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$	53
4.6	Supercelda del BiFeO_3 basada en su celda convencional hexagonal R3c con un ordenamiento AFM-G.	54
4.7	(a) Variación de la energía de la supercelda convencional del BiFeO_3 . (b) Variación de la fuerza aplicada a la supercelda del BiFeO_3	56
4.8	(a) Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la supercelda del BiFeO_3 . (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.	58
4.9	Bandas de energía de la supercelda del BiFeO_3 siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$	60

4.10	(a) Variación de la energía del BiFeO_3 dopado con Cu al variar distintos valores de E_{corte} . (b) Variación del tiempo al ir variando la E_{corte}	61
4.11	(a) Variación de la energía del BiFeO_3 dopado con Cu al variar distintos valores de puntos k. (b) Variación del tiempo al ir variando los valores de puntos k.	62
4.12	Supercelda del BiFeO_3 con una concentración de 8.33 % de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 6 configuraciones.	63
4.13	(a) Variación de la energía de la supercelda del BiFeO_3 dopada con una concentración de 8,33 % de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada a la supercelda del BiFeO_3 dopada con una concentración de 8,33 % de Cu.	64
4.14	Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la supercelda del BiFeO_3 dopado con 8,33 % Cu.	66
4.15	(a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe.(b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu.(c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.	70
4.16	Bandas de energía de la supercelda del BiFeO_3 dopado con 8,33 % de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$	71
4.17	Celda convencional hexagonal del BiFeO_3 dopado con 16,67 % de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 6 configuraciones.	72
4.18	(a) Variación de la energía de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 16,67 % de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada sobre la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 16,67 % de Cu.	73
4.19	Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con 16.67 % Cu.	75

4.20	(a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.	78
4.21	Bandas de energía de la celda convencional del BiFeO ₃ dopado con 16,67% de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$	80
4.22	Celda convencional hexagonal del BiFeO ₃ dopado con 33,33% de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 15 configuraciones.	81
4.23	(a) Variación de la energía de la celda convencional del BiFeO ₃ dopada con una concentración de 33,33% de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada sobre la celda convencional del BiFeO ₃ dopada con una concentración de 33,33% de Cu.	83
4.24	Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la celda convencional del BiFeO ₃ dopado con 33,33% Cu.	84
4.25	(a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.	88
4.26	Bandas de energía de la celda convencional del BiFeO ₃ dopado con 33,33% de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$	90

4.27	(a) Variación del parámetro de red, \mathbf{a}_{hex} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33 % de Cu. Variación del parámetro de red, \mathbf{b} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33 % de Cu. (c) Variación de la altura, \mathbf{c} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33 % de Cu. (d) Variación del volumen de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33 % de Cu.	92
4.28	(a) Variación del parámetro de red, \mathbf{a}_{hex} , de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67 % y 33,33 % de Cu. (b) Variación de la altura, \mathbf{c} , de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67 % y 33,33 % de Cu. (c) Variación del volumen de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67 % y 33,33 % de Cu.	93
4.29	(a) Densidad de estados de los orbitales \mathbf{s} y \mathbf{p} de la supercelda pura del BiFeO_3 . (b) Densidad de estados de los orbitales \mathbf{s} y \mathbf{p} de la supercelda del BiFeO_3 dopada con 8,33 % de Cu.	97
4.30	(a) Densidad de estados de los orbitales \mathbf{s} y \mathbf{p} de la celda convencional pura del BiFeO_3 . (b) Densidad de estados de los orbitales \mathbf{s} y \mathbf{p} de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con 16,67 % de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales \mathbf{s} y \mathbf{p} de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con 33,33 % de Cu.	98

Índice de cuadros

2.1	Parámetros de red, volumen y ángulos de la celda primitiva y convencional del BiFeO_3	28
4.1	Comparación entre los resultados calculados para los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3 y los resultados experimentales en relación a los parámetros de red y el volumen.	47
4.2	Energía fundamental alcanzada por los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3	49
4.3	Parámetros de red, volumen y energía fundamental de la supercelda del BiFeO_3	56
4.4	Energía fundamental alcanzada por las 6 configuraciones del BiFeO_3 dopado con una concentración de 8,33 % de Cu.	64
4.5	Parámetros de red y volumen de la supercelda del BiFeO_3 con una concentración de 8,33 % de Cu.	65
4.6	Energía fundamental alcanzada por las 6 configuraciones de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con una concentración de 16,67 % de Cu.	73
4.7	Parámetros de red y volumen de la celda convencional del BiFeO_3 con una concentración de 16,67 % de Cu.	74
4.8	Energía fundamental alcanzada por las 15 configuraciones de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con una concentración de 33,33 % de Cu.	82
4.9	Parámetros de red y volumen de la celda convencional del BiFeO_3 con una concentración de 33,33 % de Cu.	83
4.10	Desplazamientos centrosimétricos del Bi para la supercelda y la celda convencional del BiFeO_3 al ir variando la concentración de Cu.	94

4.11 Magnetización total, momento magnético del Fe y el momento magnético del Cu para los sistemas puros y dopados.	95
4.12 Gaps de energía del BiFeO ₃ puro y dopado con Cu.	99

Resumen

Se estudia las propiedades electrónicas del BiFeO_3 dopado con Cu en tres concentraciones. Primero se determinó el arreglo antiferromagnético de los átomos de Fe en el sistema puro y luego se prosiguió al dopaje teniendo en cuenta el arreglo antiferromagnético. Se hace uso de la celda convencional hexagonal para las concentraciones de 16,67% y 33,33% de Cu, también se hace uso de una supercelda basada en la celda convencional hexagonal para trabajar con una concentración de 8,33% de Cu. Este estudio está basado en la **teoría funcional de densidad** y se hace uso de la suite **Quantum ESPRESSO** para obtener la densidad de estados y bandas de energía de nuestros sistemas dopados. Para obtener estos resultados se usó pseudopotenciales ultrasuaves y la aproximación de densidad local, además se tomó en cuenta el parámetro de Hubbard para los átomos de Fe y Cu. El valor del parámetro de Hubbard para el Fe en el sistema puro es de 3,8 eV y para los sistemas dopados el valor de Hubbard para el Fe es de 4,9 eV y para el Cu es de 10,2 eV. Los resultados obtenidos en nuestro estudio indican que el ordenamiento antiferromagnético del BiFeO_3 es del tipo G. Además se apreció que el gap de energía de nuestro sistema disminuye en presencia del Cu.

Introducción

Las perovskitas son materiales relacionados al CaTiO_3 . Este mineral que fue descubierto en los montes Urales por el mineralogista Gustav Rose en 1839 y fue denominado como perovskita en honor al mineralogista L. A. Perovski. El CaTiO_3 es la primera perovskita natural conocida y quien abrió las puertas a esta nueva clase de materiales. La familia de las perovskitas tienen la siguiente fórmula general ABX_3 . Existe un gran interés en estos materiales debido a sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas. Esta clase de materiales han sido sintetizados en distintos laboratorios del mundo ampliando el interés en sus propiedades ópticas, térmicas, superconductoras, eléctricas y multiferroicas [1-3].

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es una perovskita. A temperatura ambiente este material posee una estructura romboédrica distorsionada y pertenece al grupo espacial $R3c$. Esta perovskita es un multiferroico ya que exhibe un ordenamiento antiferromagnético tipo G y ferroeléctrico, además posee un acoplamiento magnetoelectrico el cual consiste en controlar la polarización ferroeléctrica con un campo magnético y controlar la magnetización con un campo eléctrico [4-7]. Debido a sus propiedades ferroeléctricas existe un gran interés en dispositivos de almacenamiento como las FeRAM (memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio), ya que su polarización ferroeléctrica remanente es de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en la dirección [111]. Debido a esto es un gran candidato para reemplazar al PZT [8,13]. Por otro lado los materiales ferroeléctricos también son grandes candidatos para materiales fotovoltaicos convencionales ya que producen fotocorrientes sin la necesidad de usar la unión p-n [13]. Por último es un gran candidato para las aplicaciones en la spintrónica debido a su acoplamiento magnetoeléctrico [9-

13]. Para sus aplicaciones en celdas fotovoltaicas debemos tener en cuenta que el gap de energía del BiFeO_3 es de 2.10 eV el cual es muy amplio, por lo que necesitamos reducir el valor del gap de energía y para sus aplicaciones en la spintrónica debemos mejorar su comportamiento magnético. Para mejorar este material se ha buscado doparlo con algunos átomos no magéticos [36-39].

En el presente trabajo se estudia el cambio en la estructura electrónica del BiFeO_3 al doparla con el átomo de Cu desde el marco de la **teoría funcional de densidad (DFT)**. Antes de realizar el dopaje estudiamos dos tipos de arreglos antiferromagnéticos (arreglo A y G) en la celda convencional hexagonal del BiFeO_3 y así establecer el arreglo antiferromagnético del BiFeO_3 , para esto comparamos las energías alcanzadas para cada arreglo antiferromagnético. Una vez determinado el arreglo antiferromagnético de nuestro material pasamos a realizar los dopajes haciendo uso de la celda convencional hexagonal y de la supercelda basada en celda convencional hexagonal. Nuestro estudio abarca tres concentraciones de Cu los cuales son: 8,33 % (supercelda), 16,67 % (celda convencional) y 33,33 % (celda convencional). Los dopajes consisten en extraer átomos de Fe y reemplazarlos con átomos de Cu, pero al tener varios átomos de Fe debemos determinar en que posición el Cu da como resultado un sistema más estable, para esto comparamos las energías alcanzadas en cada caso.

Para nuestros cálculos usamos **Quantum ESPRESSO** [14-15] haciendo uso de pseudopotenciales ultrasuaves y ondas planas en la aproximación de densidad local. Además debemos tener en cuenta que los átomos de Fe y Cu contienen electrones fuertemente correlacionados, por lo que debemos introducir una corrección energética de tipo electrostática para estos electrones, dicha corrección es el parámetro de Hubbard, el cual es determinado a partir del método de respuesta lineal [16]. El valor de Hubbard para el átomo de Fe en el sistema puro es de 3,8 eV y en el sistema dopado el valor de Hubbard es 4,9 eV para el Fe y para el Cu es de 10,2 eV. Dentro de nuestros resultados expondremos las bandas de energía y la densidad de estados los cuales nos darán información muy relevante sobre los sistemas estudiados en el presente trabajo.

Capítulo 1

Marco Teórico

En este capítulo describiremos las bases teóricas de nuestro trabajo el cual está basado en la **Teoría Funcional de Densidad** (ó por sus siglas en inglés DFT). Para entender la DFT revisaremos las teorías que surgieron antes de esta. Primero hablaremos de la importancia de la ecuación de **Schrödinger** en el estudio de los sólidos [17-19], segundo describiremos la aproximación de **Born-Oppenheimer** [17], tercero hablaremos sobre la teoría de **Hartree-Fock** [17] y por último hablaremos sobre la **DFT** [17-18,20-24].

1.1. La ecuación de Schrödinger

El estudio de los átomos, moléculas y sólidos es realizado a través de la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.1),

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Donde el operador \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema, E es la energía del sistema y Ψ es la función de onda del sistema.

Para dar solución a la ecuación (1.1), primero debemos saber la forma exacta de \hat{H} , el cual contiene la interacción entre los electrones y los núcleos del sistema. Para un sólido este operador tiene la siguiente forma,

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J=1}^{N_n} \frac{Z_J Z_I e^2}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|} \\
& + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_i|}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

Este hamiltoniano contiene cinco términos: El primero es el operador de energía cinética de los núcleos, el segundo es el operador de la energía cinética de los electrones, el tercero es el operador de energía potencial de la interacción entre núcleos, el cuarto es el operador de energía potencial entre electrones y el quinto es el operador de energía potencial entre núcleos y electrones. La ecuación (1.2) puede ser representada de la siguiente forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_{k,n} + \hat{T}_{k,e} + \hat{V}_{p,n-n} + \hat{V}_{p,e-e} + \hat{V}_{p,n-e} \tag{1.3}$$

La ecuación (1.3) representa una manera simple de representar el hamiltoniano de un sólido.

1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es el primer paso para las teorías que se describirán más adelante. Esta aproximación considera que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, ya que estos últimos son más pesados que los electrones. Teniendo en cuenta esta idea la ecuación de Schrödinger (1.1) puede ser dividida en un término nuclear y en un término electrónico. Para aplicar esta aproximación debemos reescribir la ecuación (1.3) de la siguiente manera,

$$\hat{H} = \left(\hat{T}_{k,n} + \hat{V}_{p,n-n} \right) + \left(\hat{T}_{k,e} + \hat{V}_{p,e-e} + \hat{V}_{n-e} \right) = \hat{H}_n + \hat{H}_e \tag{1.4}$$

La ecuación (1.4) muestra que el hamiltoniano de un sólido puede ser expresado en dos términos. Donde \hat{H}_n representa el hamiltoniano por parte de los núcleos y \hat{H}_e

representa el hamiltoniano por parte de los electrones.

Otra modificación que se debe hacer es en la función de onda del sistema, la cual tendrá la siguiente expresión si la dividimos en su parte nuclear y electrónica

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = \Psi_n(\vec{X}) \cdot \Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) \quad (1.5)$$

Donde $\Psi_n(\vec{X})$ es la función de onda para las coordenadas nucleares y $\Psi_e(\vec{X}; \vec{x})$ es la función de onda de las coordenadas electrónicas y parametrizada en las coordenadas nucleares. Para esta ecuación se debe tener en cuenta lo siguiente:

- La función de onda electrónica que depende de las coordenadas de posición y spin de los N_e electrones tendrá la siguiente forma,

$$\vec{x} \equiv (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{N_e}) \equiv (\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}) \quad (1.6)$$

- La función de onda nuclear que depende de las coordenadas de posición y spin de los N_n núcleos tendrá la siguiente forma,

$$\vec{X} \equiv (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_n}) \equiv (\vec{R}_1, \Sigma_1, \vec{R}_2, \Sigma_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \Sigma_{N_n}) \quad (1.7)$$

Reemplazando las ecuaciones (1.4) y (1.5) en la ecuación (1.1) y teniendo en cuenta la aproximación mencionada al inicio de esta sección obtendremos la siguiente ecuación que depende netamente de la coordenada electrónica,

$$\left(\hat{T}_{k,e} + \hat{V}_{p,e-e} + \hat{V}_{n-e} \right) \Psi_e(\vec{X}, \vec{x}) = E_e \Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) \quad (1.8)$$

Si escribimos la ecuación (1.9) en su forma extendida, omitiendo la dependencia nuclear de la función de onda electrónica y considerando el sistema de unidades atómicas tendremos la siguiente expresión,

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right] \Psi_e(\vec{x}) = E_e \cdot \Psi_e(\vec{x}) \quad (1.9)$$

La expresión (1.9) es la ecuación de Schrödinger electrónica que nace desde la aproximación de Born-Oppenheimer, esta ecuación se usará de aquí en adelante para las teorías de Hartree, Hartree-Fock y Kohn-Sham.

1.3. Teoría de Hartree

La teoría de Hartree está basada en el cálculo variacional, ya que se trabaja con una función de onda aproximada,

$$\Psi_e(\vec{x}) \simeq \Phi_e(\vec{x}) \quad (1.10)$$

Cabe señalar que la función de onda electrónica aproximada representa una función de onda de muchos electrones.

En esta teoría los electrones son estudiados como un sistema de partículas independientes, cabe resaltar que en esta teoría un electrón siente la presencia de los otros electrones a travez de un campo efectivo. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente la función de onda electrónica se expresa como un producto de orbitales electrónicos ortonormales como se muestra en la siguiente expresión,

$$\Phi_e(\vec{x}) = \phi_1(\vec{x}_1) \cdot \phi_2(\vec{x}_2) \cdot \phi_3(\vec{x}_3) \dots \phi_{N_e}(\vec{x}_{N_e}) \quad (1.11)$$

A partir de la ecuación (1.11) y con ayuda del calculo variacional podemos obtener la energía del sistema en el estado basal o de mínima energía.

Hartree en su teoría estudió un electrón a la vez e introdujo el método de campo auto-consistente para resolver la ecuación de Schrödinger en el marco de su teoría. Entonces en este modelo teórico la ecuación (1.9) toma la siguiente forma,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \int \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_j(\vec{x}_j) d\vec{r}_j \right] \phi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_i) \quad (1.12)$$

La energía del sistema es la suma de los N_e números de energía de cada electrón.

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{N_e} = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i \quad (1.13)$$

Para esta teoría las coordenadas \vec{x} no toman en cuenta el spin de los electrones, por lo que la función de onda electrónica del sistema no cumple la antisimetría y el principio de exclusión de Pauli, los cuales son dos conceptos muy importantes en el estudio de los materiales.

1.4. Teoría de Hartree-Fock

Para la teoría de Hartree-Fock la función de onda electrónica aproximada del sistema es representada como una combinación lineal de orbitales electrónicos independientes ortonormales o expresada como una determinante de Slater,

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_{N_e}) & \phi_2(\vec{x}_{N_e}) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

El término $1/\sqrt{N_e!}$ es la constante de normalización para la función de onda electrónica.

Teniendo en cuenta la función de onda electrónica de Hartree-Fock la ecuación (1.9) en esta teoría se expresa de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \int \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_j(\vec{x}_j) d\vec{r}_j \right] \phi_i(\vec{x}_i) \\
& - \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \int \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_i(\vec{x}_j) \phi_j(\vec{x}_i) d\vec{r}_j = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_i)
\end{aligned} \tag{1.15}$$

La ecuación (1.16) puede ser reescrita de la siguiente manera,

$$\left[\hat{h}_1 + \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \hat{J}_j \right] \phi_i(\vec{x}_i) - \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \hat{K}_j \phi_i = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_i) \tag{1.16}$$

En esta ecuación el operador \hat{h}_1 es un operador que está compuesto por el operador de energía cinética de los electrones más el operador de energía potencial entre los electrones y los núcleos del sistema. El operador \hat{J} es el operador de coulomb el cual tiene información de la interacción electrostática entre los electrones del sistema. El operador \hat{K} es el operador de intercambio, este término surge al emplear la función de onda tipo determinante de Slater, además este término tiene un fundamento cuántico y no tiene un análogo clásico. Para esta teoría las coordenadas \vec{x} tienen la información de la posición y el spin de los electrones.

1.5. Teoría Funcional de Densidad (DFT)

En esta sección veremos los fundamentos de la Teoría Funcional de Densidad (DFT). La primera parte expondrá los teoremas de Hohenberg-Kohn los cuales son la base de la DFT, luego veremos el enfoque de Kohn-Sham para estudiar a un sistema de muchos electrones y por último veremos las aproximaciones adicionales que tiene la DFT.

1.5.1. Densidad electrónica

De la mecánica cuántica sabemos que toda la información requerida para definir un estado cuántico se encuentra en la función de onda del sistema. Una cantidad similar que puede definir al sistema es la densidad electrónica, la cual tiene grandes ventajas

en comparación a la función de onda. La ventaja de esta unidad es que depende de las tres unidades espaciales.

La DFT es una teoría que gira alrededor de la densidad electrónica del sistema que se desea estudiar ya sea un átomo, molécula ó sólido. Teniendo en cuenta esto pasaremos a expresar a la densidad electrónica a partir del operador de densidad electrónica,

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.17)$$

La densidad electrónica es calculado a partir valor esperado del operador de densidad electrónica tal como se muestra a continuación,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi_e | \hat{\rho} | \Psi_e \rangle = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_{N_e})| d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (1.18)$$

Si tenemos en cuenta que la función de onda esta normalizada e integramos en todo el espacio la ecuación (1.19) tomará la siguiente expresión,

$$N_e = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.19)$$

1.5.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Como se mencionó la DFT es una teoría que gira en torno a la densidad electrónica. Las bases de esta se encuentran en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn lo cuales están basados en la densidad electrónica.

- **Teorema I:** Este teorema establece que existe un único potencial externo (\hat{V}_{ext}) que interactua con las partículas de un sistema. Este potencial externo está definido por la densidad electrónica del estado fundamental (ρ_0).

Prueba: Para probar este teorema asumimos que existen dos potenciales externos $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ y $\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ lo cuales se diferencian en una constante y generan la misma densidad electrónica en el estado fundamental. Obviamente que cada potencial externo pertenece a un hamiltoniano distinto $\hat{H}^{(1)}(\vec{r})$ y $\hat{H}^{(2)}(\vec{r})$, los cuales están relacionados a distintas funciones de onda $\Psi^{(1)}(\vec{r})$ y $\Psi^{(2)}(\vec{r})$.

Del principio variacional tenemos que no existe una función de onda que pueda dar una energía más baja que la energía de la función de onda $\Psi^{(1)}(\vec{r})$ para el hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}(\vec{r})$. Entonces podemos expresar la siguiente ecuación,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (1.20)$$

La densidad electrónica en el estado fundamental es la misma para ambos hamiltonianos, por lo que el término $\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle$ de la ecuación (1.20) puede ser reescrito de la siguiente manera,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.21)$$

Cambiando los superíndices de la ecuación (1.21),

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int [\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.22)$$

Sumando las ecuaciones (1.21) y (1.22),

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) muestra claramente una contradicción. Cabe mencionar que este teorema ha sido probado para un sistema que en el estado fundamental la energía no es degenerada.

- **Teorema II:** Este teorema establece que la energía del sistema ($E[\rho]$) es un funcional que depende de la densidad electrónica (ρ). El mínimo global de la energía del sistema representa la energía del estado fundamental del sistema $E_0[\rho_0]$, la cual está relacionada con la densidad electrónica fundamental del sistema.

Prueba: Del primer teorema sabemos que en el estado fundamental existe únicamente un potencial externo que está definido por la densidad electrónica exacta del sistema. El potencial externo también está relacionado con la función de onda del sistema en el estado fundamental. Al igual que el potencial externo los otros operadores como por ejemplo la energía cinética pueden ser definidos por la densidad electrónica. Esto nos lleva a deducir que podemos escribir la energía total del sistema del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica. Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente **Kohn** y **Sham** propusieron escribir la energía total del sistema de la siguiente manera,

$$E[\rho] = E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + F[\rho] \quad (1.24)$$

Donde:

- * $E[\rho]$ es el funcional de la energía total del sistema.
- * $E_H[\rho]$ es el funcional de energía de la interacción electrostática entre los electrones o también conocido como funcional de Hartree.
- * $E_{ext}[\rho]$ es el funcional de energía externa, este funcional surge de la interacción electrostática de los núcleos sobre los electrones.
- * $F[\rho]$ se le conoce como funcional universal y es la misma para todos los sistemas que se desean estudiar.

En el estado fundamental la energía del sistema está definido únicamente por la densidad electrónica fundamental o exacta (ρ_0).

$$E_0[\rho_0] = \langle \Psi^0(\vec{r}) | \hat{H} | \Psi^0(\vec{r}) \rangle \quad (1.25)$$

Por el principio variacional otra densidad electrónica (ρ_1) da como resultado una energía mayor a la fundamental, es decir,

$$E_0[\rho_0] < E_1[\rho_1] \quad (1.26)$$

De esta ecuación se deduce que la energía total del sistema puede ser minimizado con respecto a la densidad electrónica y así encontrar la energía total fundamental del sistema, en este punto la densidad electrónica es la fundamental.

1.5.3. Teoría de Kohn-Sham

Hasta ahora hemos visto la **aproximación de Born-Oppenheimer** el cual reduce la complejidad de la ecuación de **Schrödinger** obteniendo una ecuación donde el electrón es el principal protagonista, en segundo lugar vimos la teoría de **Hartree-Fock** la cual estudia a los sistemas con muchos electrones teniendo en cuenta el método variacional y una función de onda electrónica tipo determinante de **Slater**, donde los electrones son representados como funciones de simples orbitales, además para resolver la ecuación de **Schrödinger** la teoría implementa el método de campo autoconsistente. En tercer lugar hablamos sobre los teoremas de **Hohenberg** y **Kohn**, quienes plantearon dos teoremas para estudiar a los sistemas teniendo en cuenta la densidad electrónica. Pero antes de estos teoremas existieron algunos modelos que intentaron estudiar a los átomos, moléculas y sólidos teniendo como protagonista a la densidad electrónica, por ejemplo tenemos el modelo de **Thomas-Fermi**, el cual presenta dificultad a la hora de representar el operador de energía cinética en términos de la densidad electrónica. Pero 1965 **Kohn** y **Sham** presentaron la **Teoría Funcional de**

Densidad (DFT), en donde reemplazan el sistema N_e electrones interactuantes por un sistema no interactuante.

1.5.3.1. La energía total en función de la densidad electrónica

La idea de la **DFT** es tener a la densidad electrónica como protagonista, por lo que en esta sección buscaremos escribir la ecuación de la energía del estado fundamental en función de la densidad electrónica.

De la mecánica cuántica sabemos que la energía total del sistema es el valor esperado del Hamiltoniano del sistema,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} = \hat{T} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.27)$$

La energía del hamiltoniano expresado en la ecuación (1.27) se obtiene de la siguiente manera,

$$E[\rho] = \langle \Psi(\vec{r}) | \hat{H}_e | \Psi(\vec{r}) \rangle = \underbrace{\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{T} | \Psi(\vec{r}) \rangle}_{E'_T[\rho]} + \underbrace{\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{V}_{e-n} | \Psi(\vec{r}) \rangle}_{E'_{n-e}[\rho]} + \underbrace{\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{V}_{e-e} | \Psi(\vec{r}) \rangle}_{E'_{e-e}[\rho]} \quad (1.28)$$

A partir de este punto se buscará representar cada término de la ecuación (1.28) en función de la densidad electrónica ρ .

- **Energía Cinética (E'_T):**

Este término es el valor esperado del operador de energía cinética. Existe un inconveniente al querer expresar este término en función de la densidad electrónica,

ya que el operador contiene el término de derivada lo cual dificulta agrupar la función de onda y su conjugado como una sola norma cuadrada. Para solucionar este inconveniente **Kohn** y **Sham** propusieron que la densidad electrónica puede ser escrita como la suma de normas cuadradas de un grupo de orbitales de simples partículas.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.29)$$

Esta propuesta esta acompañada con la idea de un sistema ficticio de N_e electrones no interactuantes. Los orbitales de la ecuación (1.29) son llamados orbitales de **Kohn-Sham** y no se especifican inicialmente de la misma forma que los orbitales en la teoría de **Hartree-Fock**. Además la ecuación (1.29) no se considera como una aproximación.

Si suponemos que la densidad electrónica del sistema puede ser escrito con los orbitales de **Kohn-Sham** esto sugiere que la energía cinética puede ser representado a partir de estos orbitales, cabe recalcar que esta energía cinética no es igual a la energía cinética de un sistema real de N_e -partículas interactuantes, por lo que debemos adicionar un término de corrección donde involucre la interacción de estas partículas.

$$E'_T[\rho] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}}_{E_T[\rho]} + \Delta E_T[\rho] \quad (1.30)$$

- **Energía de la interacción núcleo-electrón (E_{n-e}):**

Este término es el valor esperado del operador de interacción núcleo-electrón y se expresa de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
E'_{n-e}[\rho] &= \langle \Psi(\vec{r}) | \hat{V}_{n-e} | \Psi(\vec{r}) \rangle \\
&= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_e}
\end{aligned} \tag{1.31}$$

La ecuación (1.31) puede ser reescrita en términos de la densidad electrónica de la siguiente manera,

$$E'_{n-e}[\rho] = - \sum_{I=1}^{N_n} \int \rho(\vec{r}) \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} d\vec{r} = \underbrace{\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}_{E_{n-e}[\rho]} \tag{1.32}$$

La ecuación (1.32) es el funcional de energía de interacción entre núcleos y electrones, de esta ecuación el término V_{ext} representa a todos los núcleos del sistema y es considerado como un potencial externo.

■ **Energía de la interacción electrón-electrón (E_{e-e}):**

Expresar este término en función de la densidad electrónica no es muy simple, ya que escribir la densidad electrónica en términos de una simple partícula es muy difícil, debido a la interacción entre los electrones. Por lo que este funcional debe ser representado en términos de una densidad de dos-partículas,

$$E'_{e-e}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \tag{1.33}$$

Para poder tener una densidad de simples partículas hacemos una aproximación en la cual no existe una correlación entre los electrones por lo que el término $\rho^{(2)}$ será igual al producto de dos densidades electrónicas más una corrección

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') + \Delta\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.34)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.34) la ecuación (1.33) tomará la siguiente forma,

$$E'_{e-e}[\rho] = \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{E_{e-e}[\rho]} + \Delta E_{e-e}[\rho] \quad (1.35)$$

El segundo término de la ecuación (1.35) es la corrección debido a la ecuación (1.34).

Para terminar con esta parte expresamos la energía total del sistema teniendo en cuenta la forma de las ecuaciones antes mencionadas,

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.36)$$

$$+ \Delta E_{e-e}[\rho] + \Delta E_T[\rho]$$

Los dos últimos términos de la ecuación (1.36) son cruciales en la **DFT**, ya que estas permiten tener una energía total exacta. Agrupando estos dos términos nace la energía de **intercambio-correlación** (E_{xc}). Entonces la ecuación tomará la siguiente forma,

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.37)$$

$$+ E_{xc}[\rho]$$

El último término de la ecuación (1.37) surge de la diferencia entre un sistema de N-partículas interactuantes y no interactuantes. Siendo más precisos podemos relacionar este término a dos factores muy importantes:

- La energía **intercambio** es debido a la repulsión de Pauli.
- La energía **correlación** es debido a la repulsión entre los electrones.

Otra forma de expresar la ecuación (1.37) es la siguiente,

$$E[\rho] = E_T[\rho] + E_{n-e}[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.38)$$

1.5.3.2. Aproximación de Densidad Local (LDA)

De la ecuación (1.38) la energía de **intercambio-correlación** no es conocida por esta razón debemos aproximarla. Una de las primeras aproximaciones fue la **LDA**[20], la cual considera una densidad electrónica homogénea o uniforme en el sistema teniendo así la siguiente ecuación,

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{unif}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.39)$$

De esta ecuación el término $\epsilon_{xc}^{uniforme} [\rho(\vec{r})]$ es la energía de **intercambio-correlación** por electrón.

Teniendo en cuenta la ecuación (1.39) la ecuación (1.37) tomará la siguiente forma,

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{unif} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.40)$$

1.5.3.3. Ecuación de Kohn-Sham

Utilizando los teoremas de **Hohenberg-Kohn**, minimizamos la energía total del sistema con respecto a los orbitales de **Kohn-Sham** para obtener orbitales que conduzcan a la energía del sistema en el estado fundamental. Teniendo en cuenta lo mencionado y utilizando la ecuación (1.38),

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta E_T[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta \{E_{n-e}[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho]\}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.41)$$

También podemos expresar la ecuación (1.41) de otra manera si tenemos en cuenta la ecuación (1.40),

$$\underbrace{\frac{1}{2} \nabla^2}_{\hat{T}} \phi_i(\vec{r}) + \underbrace{\left\{ \underbrace{V_{ext}(\vec{r})}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{\hat{V}_H} + \underbrace{\epsilon_{xc}[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{unif}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}}_{\hat{V}_{xc}} \right\}}_{\hat{V}_{eff}} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.42)$$

En la ecuación (1.42) \hat{T} es el operador de **energía cinética**, \hat{V}_{ext} es el operador de **potencial externo** por parte de los núcleos del sistema, \hat{V}_H es el operador de **Hartree**,

\hat{V}_{xc} es el operador de **intercambio-correlación** y \hat{V}_{eff} es el operador de potencial efectivo. La ecuación (1.42) es la ecuación de **Schrödinger** para un simple orbital o también es conocida como ecuación de **Kohn-Sham**, la cual tiene la forma final

$$\begin{aligned} \left[\hat{T} + \hat{V}_{eff} \right] \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ \hat{h}_{K-S} \phi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \phi_i \end{aligned} \quad (1.43)$$

Donde \hat{h}_{K-S} es el hamiltoniano de **Kohn-Sham**.

1.5.4. El parámetro de Hubbard

La LDA desde sus inicios ha dado buenos resultados en los cálculos de la DFT, pero en algunas ocasiones los resultados obtenidos en relación al gap de energía son subestimados para aquellos materiales que tienen electrones con fuerte correlación in-situ, estos materiales son los aislantes y semiconductores que están compuestos por metales de transición (electrones p) y tierras raras (electrones f). J. Hubbard propuso un Hamiltoniano para poder estudiar sistemas que contengan estos electrones fuertemente correlacionados, el cual incluía un parámetro **U** que representa la interacción electrostática de los electrones in-situ y un parámetro **J** que representa la interacción de intercambio [16,25].

Anisimov y colaboradores [16,26-27] introdujeron esta corrección en el funcional de la energía del estado fundamental, para esto se adicionó una interacción similar a Hubbard tal como muestra la ecuación (1.44).

$$\begin{aligned} E^{LDA+U} [\rho(\vec{r})] &= E^{LDA} [\rho(\vec{r})] + E^U [\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] \\ E^{LDA+U} [\rho(\vec{r})] &= E^{LDA} [\rho(\vec{r})] + E_{Hub} [\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc} [\{n^{I\sigma}\}] \end{aligned} \quad (1.44)$$

De esta ecuación podemos mencionar las siguientes características:

- El primer término representa el funcional de energía en la aproximación LDA y $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica.
- El segundo es el término de Hubbard, este cuantifica la correlación electrónica entre los estados que ocupan los orbitales localizados. Aquí $n_{mm'}^{I\sigma}$ son los orbitales atómicos para el átomo I .
- El tercer término es sustraída de la ecuación anterior para evitar el doble conteo de las interacciones en el término E_{Hub} . Aquí $n^{I\sigma} = \sum_m n_{mm}^{I\sigma}$ es la traza de la matriz de ocupación de los orbitales atómicas para los electrones localizados.

Una manera más simplificada en esta corrección es el modelo propuesto por Dudarev y colaboradores, en su trabajo se propone utilizar un parámetro efectivo $\mathbf{U}_{\text{efectivo}} = \mathbf{U} - \mathbf{J}$. En algunos casos particulares el término \mathbf{J} no se toma en cuenta, por lo que el parámetro efectivo es prácticamente igual \mathbf{U} . Teniendo en cuenta esta propuesta el término $E^U [\{n_{mm'}^{I\sigma}\}]$ toma la siguiente forma,

$$E^U [\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr [n^{I\sigma}(1 - n^{I\sigma})] \quad (1.45)$$

Este parámetro puede ser calculado con el método de respuesta lineal el cual será descrito posteriormente.

Capítulo 2

Materiales multiferroicos y perovskitas

2.1. Materiales multiferroicos

Los multiferroicos [5-7,28-30] son materiales que muestran más de una propiedad ferroica primaria en una misma fase, los cuales son la **ferroelectricidad** (materiales que poseen una polarización eléctrica espontánea y puede cambiar aplicando un campo eléctrico), **ferromagnetismo** (materiales que poseen una magnetización espontánea y puede cambiar aplicando un campo magnético) y **ferroelasticidad** (materiales con una deformación espontánea y puede cambiar aplicando una tensión), además se considera ordenes ferroicas no primarias como por ejemplo el **antiferromagnetismo** y el **ferrimagnetismo**.

Una característica muy importante de estos materiales es el acoplamiento entre las propiedades ferroicas primarias, un ejemplo son los materiales **magnetoeléctricos** [8,11] lo cuales albergan el acoplamiento entre orden **ferromagnético** y **ferroeléctrico**, en estos materiales un campo eléctrico puede inducir o modificar la magnetización del material y si aplicamos un campo magnético se modificará la polarización eléctrica del material. Un material magnetoeléctrico muy interesante y moderno es la **perovskita ferrita de bismuto** o BiFeO_3 .

2.1.1. Propiedades

En esta parte describiremos brevemente las características de los materiales multiferroicos en relación a las propiedades ferroicas primarias y no primarias que esten involucrados en nuestro presente trabajo.

- **Ferroelectricidad:**

Como se mencionó los materiales ferroeléctricos [18-19] son los que presentan un polarización eléctrica en ausencia de un campo eléctrico externo, además la polarización en estos materiales puede cambiar o ser alterado bajo un campo eléctrico externo.

Los materiales ferroeléctricos muestran una transición de fase al variar su temperatura. En altas temperaturas estos materiales se comportan como cualquier **paraeléctrico**, esto quiere decir que en presencia de un campo eléctrico el material presenta una polarización eléctrica, el cual desaparece cuando el campo eléctrico ya no está presente. Pero en bajas temperaturas estos materiales presentan una polarización eléctrica intrínseca o espontánea.

Estos materiales en su fase paraeléctrica obedecen la ley de **Curie-Weiss**:

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.1)$$

Donde K es la constante dieléctrica, C es la constante de **Curie** y T_c es la temperatura de **Curie**.

El origen de esta polarización espontánea en estos materiales está acompañada con una falta de simetría en su estructura. Estos materiales al estar en altas temperaturas mantienen una estructura simétrica debido a las repulsiones de corto alcance de las nubes electrónicas, pero al estar por debajo de su temperatura

crítica (temperatura de **Curie**) las fuerzas que generan y estabilizan los dipolos eléctricos son más fuertes que las repulsiones de corto alcance, por lo que el sistema mantiene una polarización estable incluso en la ausencia de un campo eléctrico externo.

Estos materiales poseen dipolos eléctricos permanentes y en presencia de un campo eléctrico estos materiales muestran una tendencia histórica en su desplazamiento y polarización eléctrica.

■ Ferromagnetismo

Estos materiales [18-19] poseen una magnetización intrínseca en ausencia de un campo magnético externo. El origen de esta magnetización es debido a la interacción entre los momentos magnéticos los cuales tienden a mantenerse paralelos entre ellos mismos.

Estos materiales sufren un cambio de fase al pasar su temperatura de **Curie**. Por debajo a esta temperatura el material presenta la magnetización espontánea, pero a temperaturas mayores a la temperatura de **Curie** el material se comporta como un paramagnético obedeciendo la ley de **Curie-Weis**:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.2)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética, C es la constante de **Curie** y T_c es la temperatura de **Curie**.

Una manera simple de visualizar un material ferromagnético se muestra en la fig. 2.1, donde podemos observar que los momentos magnéticos están ordenados y orientados en la misma dirección.

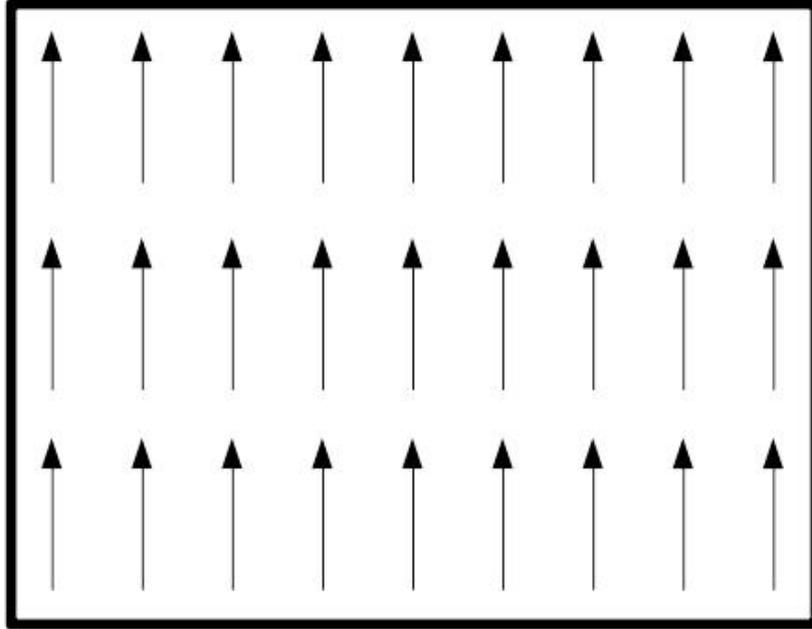


Figura 2.1: Ordenamiento ferromagnético.

■ Antiferromagnetismo

En estos materiales [18-19] no existe una magnetización espontánea debido a que los mismos momentos magnéticos se ordenan en direcciones antiparalelas.

Los materiales antiferromagnéticos poseen una transición de fase al pasar su temperatura crítica llamada temperatura de **Néel**, en esta fase el material se comporta como paramagnético en donde la susceptibilidad magnética obedece la ley de **Curie-Weis**:

$$\chi = \frac{C}{T + T_n} \quad (2.3)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética, C es la constante de **Curie** y T_n es la temperatura de **Néel**.

Una representación simple de este material se observa en la fig. 2.2, donde podemos ver que los momentos magnéticos del material están ordenados antiparalelamente.

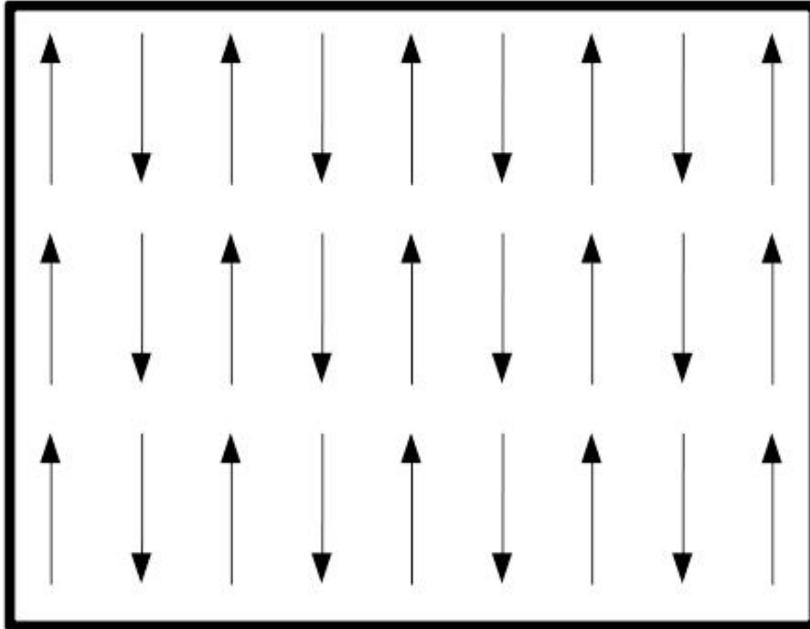


Figura 2.2: Ordenamiento antiferromagnético.

- **Ferrimagnetismo**

En estos materiales los momentos magnéticos se encuentran ordenados antiparalelamente, pero la suma total de estos es diferente de cero debido a que las magnitudes de todos los momentos magnéticos no son iguales.

Estos materiales al igual que los **ferromagnéticos** tienen un comportamiento **paramagnético** cuando pasan la temperatura de **Curie**. Además obedecen la ecuación (3.2).

Una representación simple de estos materiales se puede ver en la fig. 2.3, donde los momentos magnéticos se encuentran antiparalelos.

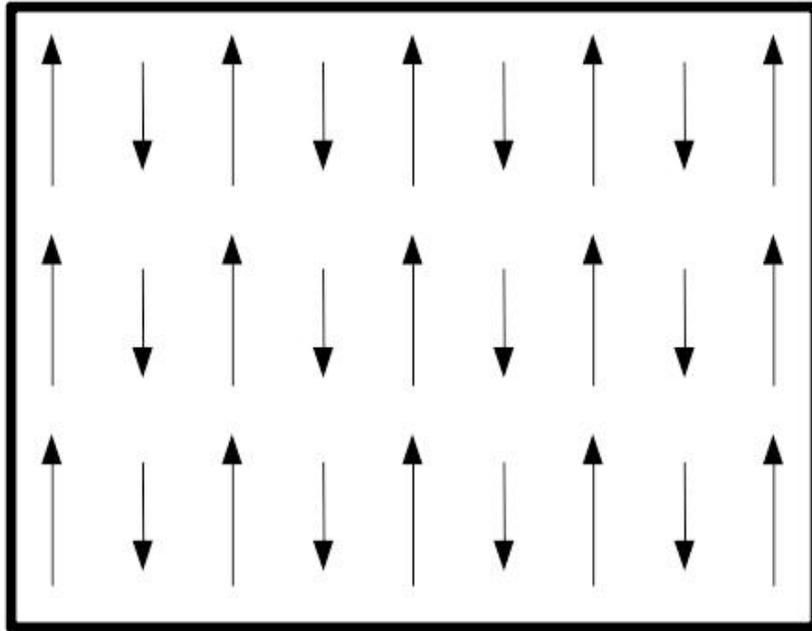


Figura 2.3: Ordenamiento ferrimagnético.

2.2. Perovskitas

Las perovskitas [1-3] son representadas por la siguiente fórmula ABX_3 . De la fórmula anterior los átomos A y B son cationes con la diferencia que el primer catión es más grande que el segundo, este último pertenece a los metales de transición. El elemento X es un anión no metálico, generalmente es el O. La estructura ideal de la perovskita es un cubo donde el átomo A se encuentra en el centro y el átomo B se encuentra en los vértices del cubo, por otro lado los átomos X se encuentran en los centros de las aristas del cubo formando un octaedro alrededor del catión B . Una representación de esta perovskita ideal se puede observar en la fig. 2.4.

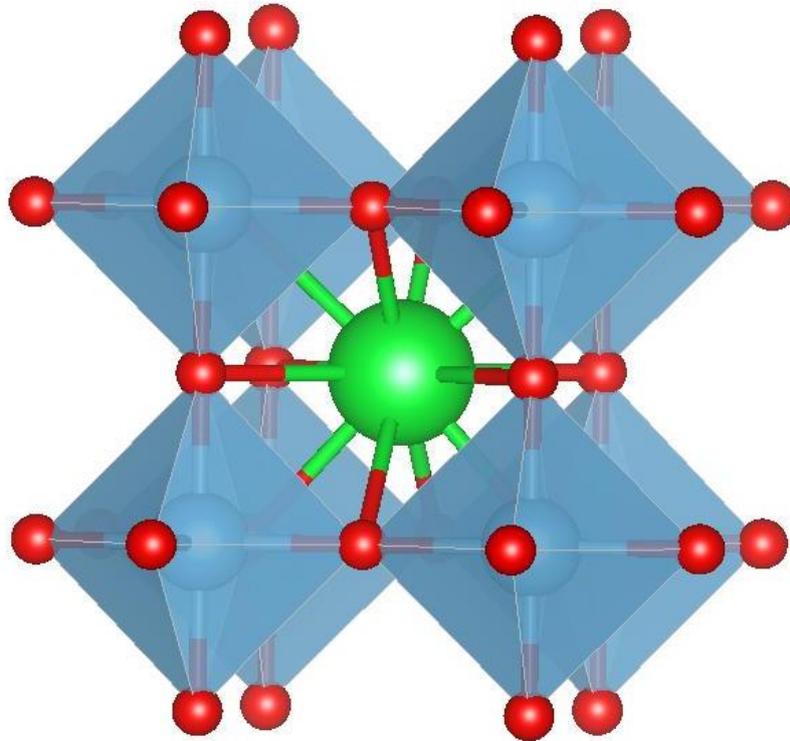


Figura 2.4: Perovskita ideal.

Estas perovskitas ideales son simétricas, pero a lo largo del tiempo estas perovskitas han sido modificadas en su composición generando distorsiones en la red ideal y como consecuencia tendremos una estructura antisimétrica.

En nuestro trabajo el sistema a estudiar presenta distorsiones octaédricas debido a los siguientes factores:

- **Rotación de los octaedros:**

Esta distorsión surge al introducir un catión A muy pequeño en comparación al catión B, provocando que los octaedros formados por los átomos X que rodean al catión B se muevan con el objetivo de centrar al átomo A, ya que debido a su tamaño este no se mantiene en el centro del cubo. Algunas veces estas distorsiones provocan una polarización eléctrica en la perovskita debido a que el catión B no se mantiene en el centro del octaedro compuesto de átomos X, provocando así un desplazamiento de carga. Una representación de esta distorsión se observa en la fig. 2.5.

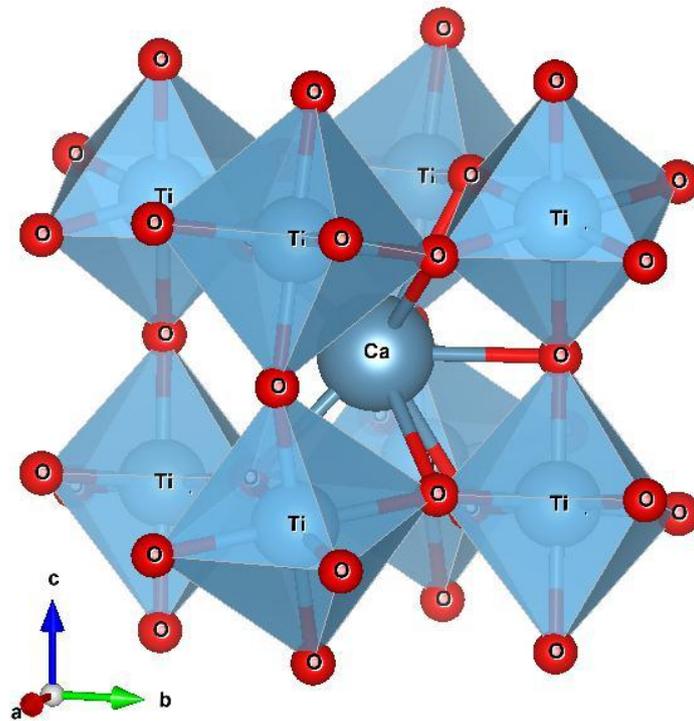


Figura 2.5: Estructura de la perovskita CaTiO_3 .

■ Efecto de Jahn-Teller de primer orden

Esta distorsión se da en perovskitas donde los metales de transición con un número impar de electrones en el orbital e_g , como por ejemplo los átomos de Cu, Mn y Ni se ubican en la posición del catión Bi.

El efecto **Jahn-Teller** consiste en romper la degeneración de los orbitales e_g para obtener un sistema más estable trayendo como consecuencia una ruptura en la simetría del sistema ya que los octaedros compuestos por los átomos X se distorsionan.

2.2.1. Bismuto de Ferrita (BiFeO_3)

El BiFeO_3 es una perovskita multiferroica [1-3,5,6,13,32] ya que exhibe dos órdenes ferroicas las cuales son el antiferromagnetismo (ordenamiento tipo **G**) y la ferroelectricidad a temperatura ambiente. Los estudios experimentales muestran que este material tiene un comportamiento ferroeléctrico por debajo de la temperatura de **Curie** de 850°C y la temperatura de **Néel** para su comportamiento antiferromagnética es de 370°C . El BiFeO_3 es una perovskita con una celda primitiva romboédrica distorsionada con un grupo espacial **R3c**, fig. 2.6(a), y su celda convencional es una hexagonal, fig. 2.6(b).

El comportamiento ferroeléctrico de este material se debe a una distorsión en su estructura, ya que el átomo de Fe es más pequeño que el átomo de Bi provocando una rotación de los octaedros. Para este comportamiento el Bi cumple un rol muy importante ya el contribuye con una actividad estereoquímica debido al par de electrones solitarios en la capa $6s^2$, este par genera polarización en la estructura. La polarización espontánea de este material es de $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La dirección de esta polarización es [111] en la celda primitiva y [001] en la celda convencional.

Los átomos de Fe contribuyen con el comportamiento antiferromagnético del material, ya que los momentos magnéticos del Fe tiene un ordenamiento antiferromagnético

tipo G dentro del BiFeO_3 .

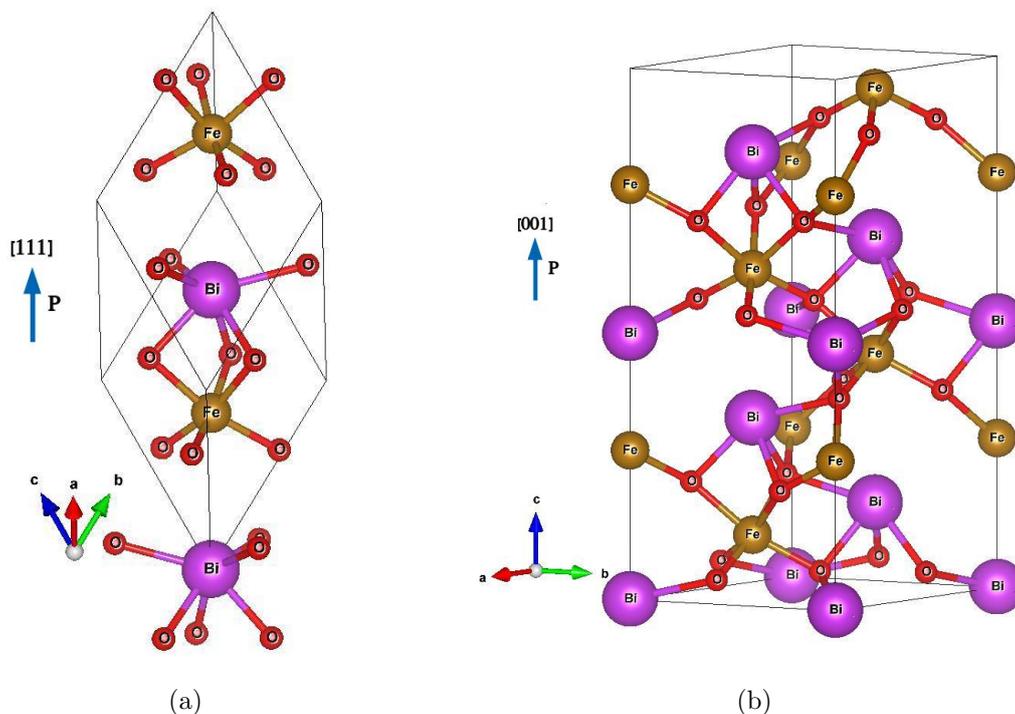


Figura 2.6: (a) Celda primitiva del BiFeO_3 . (b) Celda convencional hexagonal del BiFeO_3 .

Las características estructurales del BiFeO_3 para su celda primitiva romboédrica y convencional hexagonal se encuentran en el cuadro 2.1.

Celda primitiva [32]			Celda Convencional [32]		
$\mathbf{a}_{\text{rho}}(\text{\AA})$	$\mathbf{V}_{\text{rho}}(\text{\AA}^3)$	α_{rho}	$\mathbf{a}_{\text{rho}}(\text{\AA})$	$\mathbf{c}_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$\mathbf{V}_{\text{hex}}(\text{\AA}^3)$
5.6343	124.601	59.348	5.57874	13.8688	373.802

Cuadro 2.1: Parámetros de red, volumen y ángulos de la celda primitiva y convencional del BiFeO_3 .

Capítulo 3

Método Computacional

En este capítulo describimos el método computacional usado para resolver la ecuación de **Kohn-Sham** obteniendo así la energía fundamental, la magnetización total, la densidad de estados (DOS) y las bandas de energía del sistema. Para el presente trabajo se hizo uso de **Quantum ESPRESSO** el cual usa ondas planas y pseudopotenciales para poder resolver la ecuación **Kohn-Sham** bajo un ciclo de autoconsistencia. En nuestros cálculos se tiene en cuenta el parámetro de **Hubbard**, el cual es calculado con el **método de aproximación lineal**. Para terminar con este capítulo se describirá el procedimiento que se llevó a cabo para nuestra investigación.

3.1. Energía de Corte

Los orbitales de **Kohn-Sham** son expresados como un conjunto base de ondas planas como se muestra en la siguiente ecuación,

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) \exp^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.1)$$

Donde \vec{G} es el vector de la red recíproca, \vec{r} es el vector de la red directa y C_i es el coeficiente de Fourier.

La sumatoria de la ecuación (3.1) se expande hasta el infinito para tener una función más precisa, pero esto conduce a un alto costo computacional al resolver la ecuación de **Kohn-Sham**, por lo tanto debemos truncar la sumatoria hasta un número finito de vectores \vec{G} . El límite de los vectores \vec{G} está dado por la energía de corte E_{cut} , la cual está definido de la siguiente manera,

$$E_{cut} \geq \frac{1}{2}G^2 \quad (3.2)$$

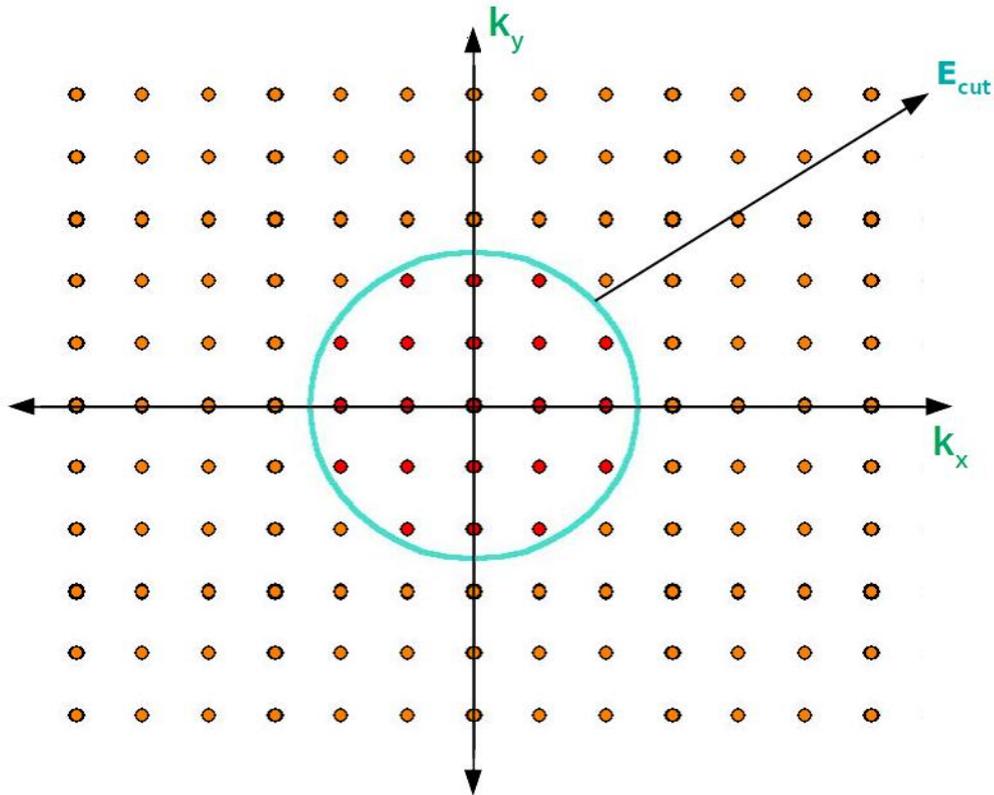


Figura 3.1: Representación gráfica de la energía de corte. Los puntos rojos representan los vectores \vec{G} tomados en cuenta en la sumatoria y los puntos naranjas son los vectores \vec{G} que no son tomados en cuenta en la sumatoria.

Según la ecuación (3.2) los vectores \vec{G} que son tomados en cuenta se encuentran de bajo de la energía de corte E_{cut} . Una forma didáctica de ver la energía de corte es con la fig.3.1. Cabe tener en cuenta que está energía de corte debe ser calculada para cada material.

3.2. Integración en la primera zona Brillouin (1ZB)

Al hablar sobre la primera zona de Brillouin (1ZB) es obligatorio hablar sobre el espacio recíproco, ya que la 1ZB es la celda primitiva de la red recíproca. Para estudiar al sólido solo es necesario estudiar 1ZB, ya que esta contiene toda la información de nuestro sistema debido a que posee todas las propiedades de simetría de la red recíproca. Cabe recordar que la red recíproca esta compuesta por puntos, los cuales representan el vector de onda.

Muchas propiedades como por ejemplo la densidad electrónica, la energía total y la densidad de estados son el resultado de integrar sobre los vectores de onda de la red recíproca en la 1ZB como se muestra en la siguiente ecuación,

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega_{1ZB}} \int_{1ZB} f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (3.3)$$

Donde \bar{f} representa la propiedad que se desea medir, $f(\vec{k})$ representa la transformada de Fourier de \bar{f} , Ω_{1ZB} es el volumen de la celda primitiva en la red recíproca y \vec{k} es el vector de onda.

Desde el punto de vista computacional la ecuación (3.3) es muy complicada por lo que la integración es cambiada por una sumatoria de pesos que se asigna a los puntos \vec{k} dentro de la 1ZB, entonces la ecuación (3.3) toma la siguiente forma,

$$\bar{f} \approx \sum_{\vec{k}}^{\text{1ZB}} \omega_{\vec{k}} f(\vec{k}) \quad (3.4)$$

Donde $\omega_{\vec{k}}$ son los pesos.

La ecuación 3.4 puede ser resuelta fácilmente siempre y cuando realicemos la sumatoria en la zona irreducible de 1ZB. Para entender esto realizaremos un ejemplo para la red cuadrada simple

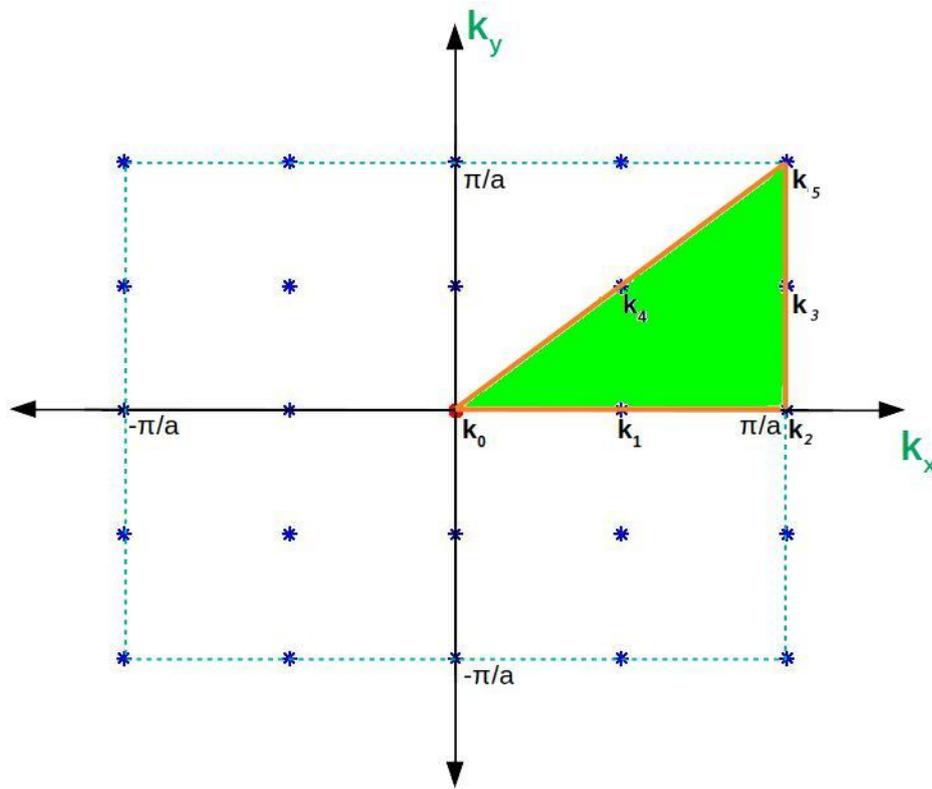


Figura 3.2: **1ZB** y la zona irreducible de la **1ZB** de una red cuadrada simple.

En la fig. 3.2 se puede observar la 1ZB (línea punteada turquesa) la cual contiene una grilla 5x5 (25 puntos) y la zona pintada de verde es la zona irreducible de la 1ZB para esta red recíproca. Antes de utilizar la ecuación 3.4 necesitamos encontrar los pesos de cada punto dentro de la zona irreducible.

$$\begin{aligned}
1. \vec{k}_0 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_0} = \frac{1}{25} \\
4. \vec{k}_1 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_1} = \frac{4}{25} \\
4. \vec{k}_2 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_2} = \frac{4}{25} \\
4. \vec{k}_3 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_3} = \frac{4}{25} \\
8. \vec{k}_4 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_4} = \frac{8}{25} \\
4. \vec{k}_5 &\rightarrow \omega_{\vec{k}_5} = \frac{4}{25}
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta los pesos previamente calculados la ecuación 3.4 tomará la siguiente forma,

$$\begin{aligned}
\bar{f} &\approx \omega_{\vec{k}_0} f(\vec{k}_0) + \omega_{\vec{k}_1} f(\vec{k}_1) + \omega_{\vec{k}_2} f(\vec{k}_2) + \omega_{\vec{k}_3} f(\vec{k}_3) + \omega_{\vec{k}_4} f(\vec{k}_4) \\
\bar{f} &\approx \frac{1}{25} f(\vec{k}_0) + \frac{4}{25} f(\vec{k}_1) + \frac{4}{25} f(\vec{k}_2) + \frac{4}{25} f(\vec{k}_3) + \frac{8}{25} f(\vec{k}_4) + \frac{4}{25} f(\vec{k}_5)
\end{aligned}$$

3.3. Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales son una poderosa aproximación que ayudan a estudiar a los sólidos de manera más sencilla y en relación al método computacional empleado en este trabajo facilita la solución de la ecuación de **Kohn-Sham**. La idea clave de esta aproximación es separar los electrones en dos partes:

- **Electrones de coraza:** Estos se encuentran en la parte más interna del átomo interactuando fuertemente con los núcleos sin percibir la presencia de los otros núcleos del sólido.
- **Electrones de valencia:** Los electrones de valencia se encuentran en la parte externa del átomo y se mueven libremente en el sólido. Estos electrones forman

enlaces, conducen electricidad en los metales, forman bandas de energía y contribuyen en otras propiedades del sólido.

Debido a que los electrones de coraza están fuertemente unidos al núcleo y no son relevantes en las propiedades del sólido nuestra atención recae sobre los electrones de valencia, teniendo en cuenta que los electrones de coraza y el núcleo forman un solo cuerpo tal como se puede ver en la fig. 3.3.

La función de onda de los electrones de valencia al pasar por la región de coraza oscila rápidamente (fig. 3.4), ya que debe mantenerse ortogonal en la región de los electrones de coraza garantizando de esta manera que la función de onda es única e independiente obedeciendo el principio de exclusión de Pauli.

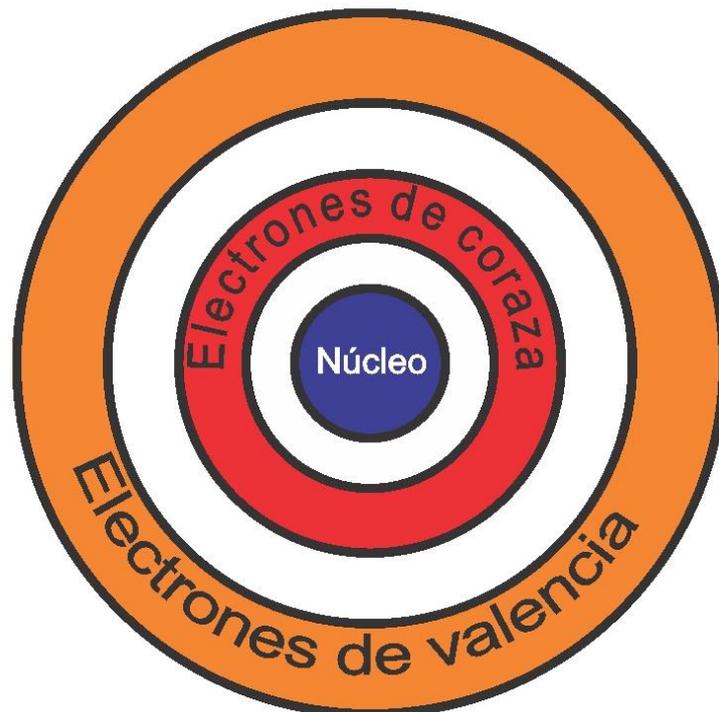


Figura 3.3: Representación gráfica de los electrones de valencia, electrones de coraza y el núcleo.

Desde la perspectiva numérica estas funciones de onda son complicadas debido al gran número de nodos. Para esto modulamos funciones de onda sin muchos nodos (pseudofunciones de onda) pero manteniendo su comportamiento en la zona de electrones de valencia. Para modular estas pseudofunciones de onda hacemos uso de los pseudopotenciales los cuales reemplazan los efectos de la coraza por un potencial efectivo (fig. 3.4).

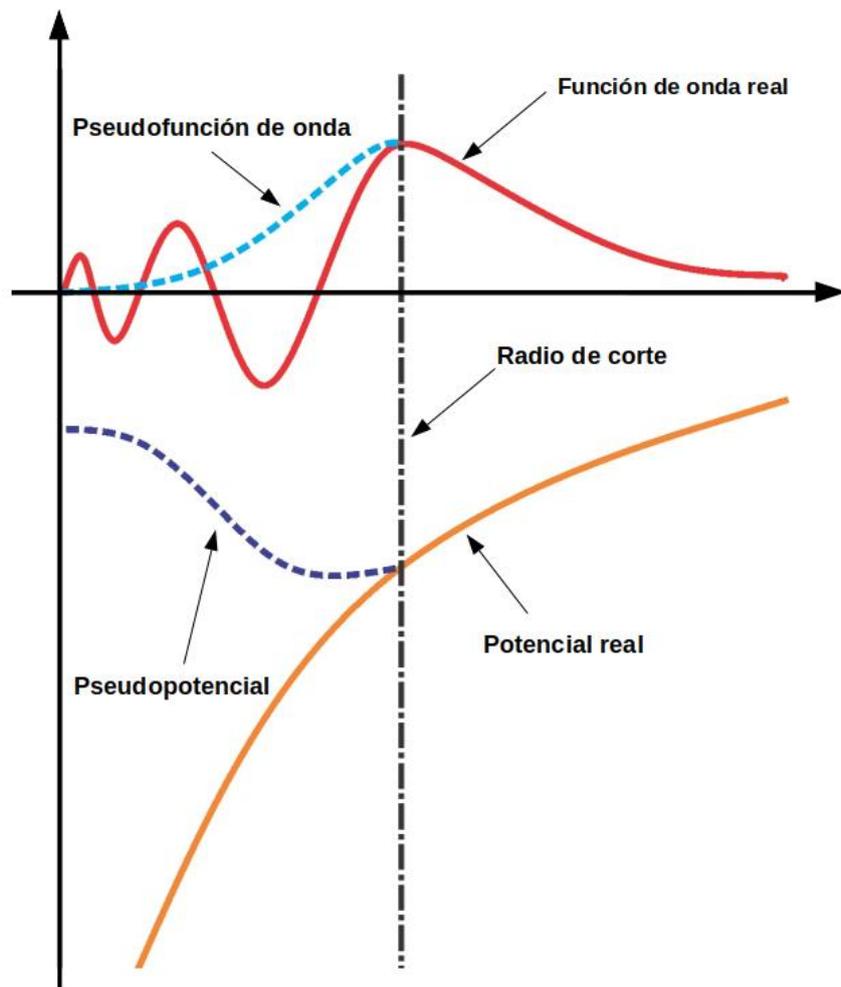


Figura 3.4: Representación gráfica de la función de onda real, potencial real, pseudofunción de onda y pseudopotencial.

3.4. Método de respuesta lineal para calcular el parámetro de Hubbard

Uno de los problemas de introducir el parámetro de **Hubbard** (\mathbf{U}) de los átomos con electrones fuertemente correlacionados es que no se conoce su valor, por lo que los investigadores determinaban su valor de manera empírica comparando sus resultados computacionales con sus resultados experimentales. Esta manera de determinar el valor \mathbf{U} no es muy confiable, ya que este valor es diferente para cada átomo e inclusive el átomo puede tener un valor diferente en cada sistema a estudiar. Debido a esto Matteo Cococcioni y Stefano de Gironcoli [16] propusieron el método de respuesta lineal para determinar el valor de \mathbf{U} .

El método respuesta lineal consiste en introducir un potencial perturbativo (α_I) a los orbitales localizados o fuertemente correlacionados del átomo I. Teniendo en cuenta un sistema de electrones interactuantes y el potencial de perturbación sobre los electrones fuertemente correlacionados la energía del sistema se expresará de la siguiente manera,

$$E[\{\alpha_I\}] = \min_{\rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] + \sum_I \alpha_I n_I \right\} \quad (3.5)$$

Por otro lado para un sistema de electrones no interactuantes bajo un potencial perturbativo α_I^{KS} la energía del sistema toma la siguiente forma,

$$E^{KS}[\{\alpha_I^{KS}\}] = \min_{\rho(\vec{r})} \left\{ E^{KS}[\rho(\vec{r})] + \sum_I \alpha_I^{KS} n_I \right\} \quad (3.6)$$

De las ecuaciones (3.5) y (3.6) el término $n_I = Tr(n^{I\sigma})$ es la ocupación total asociada a los estados localizados para el átomo I. La función respuesta de densidad

de las energías interactuantes y no interactuantes con respecto a las perturbaciones localizadas son:

$$\begin{aligned}\chi_{IJ} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_I \partial \alpha_J} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J} \\ \chi_{IJ}^0 &= \frac{\partial^2 E^{KS}}{\partial \alpha_I^{KS} \partial \alpha_J^{KS}} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J^{KS}}\end{aligned}\tag{3.7}$$

Usando las ecuaciones anteriores se puede asociar el parámetro \mathbf{U} con los orbitales del átomo I de la siguiente manera,

$$U = \frac{1}{\chi_{IJ}^0} - \frac{1}{\chi_{IJ}}\tag{3.8}$$

El método es muy útil ya que nos permite calcular el valor de \mathbf{U} para cualquier sistemas fuertemente correlacionado sin la necesidad de recurrir a un ajuste empírico.

3.5. Quantum ESPRESSO y otros softwares

Para desarrollar nuestra investigación utilizamos **Quantum ESPRESSO** el cual nos permitió estudiar las características estructurales y electrónicas del BiFeO_3 . Pero cabe mencionar que existen otros softwares que implementan otras herramientas bajo el marco de la **teoría funcional de densidad**. El objetivo de esta sección es describir brevemente a estos softwares y por último describiremos los paquetes usados de **Quantum ESPRESSO** para realizar nuestros cálculos.

- **WIEN2K:**

Este paquete permite calcular la estructura electrónica y las bandas de energía de los sólidos en el marco de la teoría funcional de densidad haciendo uso del método de ondas planas aumentadas linealizadas más orbitales localizados. Además incluye los efectos relativistas de los electrones.

- **ABINIT:**

Es un conjunto de programas para calcular las propiedades ópticas, vibracionales, mecánicas, y otros observables de los materiales usando la teoría funcional de densidad. ABINIT puede calcular las propiedades de moléculas, sólidos y nanoestructuras, además implementa la teoría perturbativa basadas en la teoría funcional de densidad y las funciones de Green.

- **VASP:**

Es un programa para el estudio de las propiedades electrónicas y dinámica molecular cuántica en primeros principios de los materiales a la escala atómica. Este programa hace uso de la teoría funcional de densidad y la teoría de Hartree-Fock, además emplea pseudopotenciales híbridos las cuales mezclan las teorías antes mencionadas. Las funciones de Green y la teoría perturbativa de muchos cuerpos están implementadas en VASP. Hace uso de herramientas como los pseudopotenciales y las ondas planas aumentadas.

- **Quantum ESPRESSO:**

Es una suite que alberga un conjuntos de programas que se utilizan para estudiar las propiedades electrónicas de los materiales desde el marco de la teoría funcional de densidad, haciendo uso de pseudopotenciales y ondas planas. También incluye la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo.

Como se mencionó anteriormente hacemos uso de **Quantum ESPRESSO** para estudiar nuestros sistemas. Esta suite hace uso diferentes paquetes para realizar la optimización estructural, calcular la energía mínima o fundamental, calcular la densidad

de estados y calcular las bandas de energía de nuestro material a estudiar. Aquí expon-
dremos los paquetes utilizados para obtener los resultados mencionados anteriormente,
teniendo en cuenta que para resolver la ecuación de **Kohn-Sham** se usa un algoritmo
de autoconsistencia (fig. 3.5).

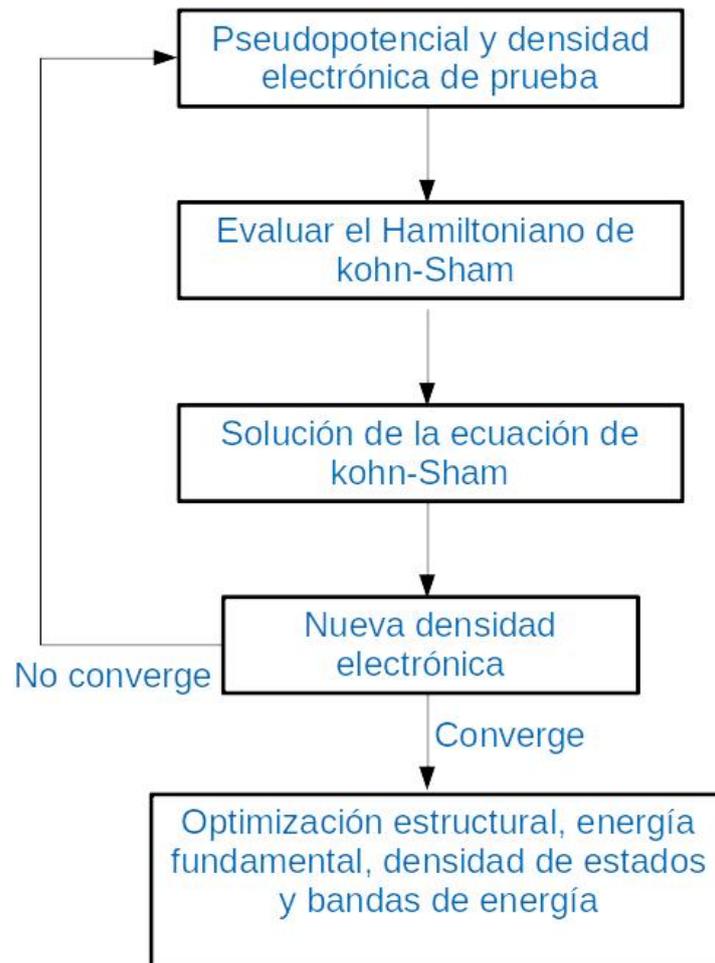


Figura 3.5: Diagrama de flujo del algoritmo de autoconsistencia que usa **Quantum ESPRESSO** para calcular la energía y otras características de nuestro material.

Los paquetes utilizados en nuestro presente estudio son:

- **pw.x**, este paquete realiza cálculos de autoconsistencia.

- **dos.x**, este paquete consiste en calcular la densidad de estados total.
- **projwfc.x**, este paquete calcula la densidad de estados parcial.
- **bands.x**, este paquete extrae las bandas de energía.

3.6. Procedimiento

Antes de describir el procedimiento que desarrollamos para obtener la estructura más estable, energía fundamental, densidad de estados y bandas de energía del sistema se presentan las etapas que se tomaron en cuenta para nuestra investigación.

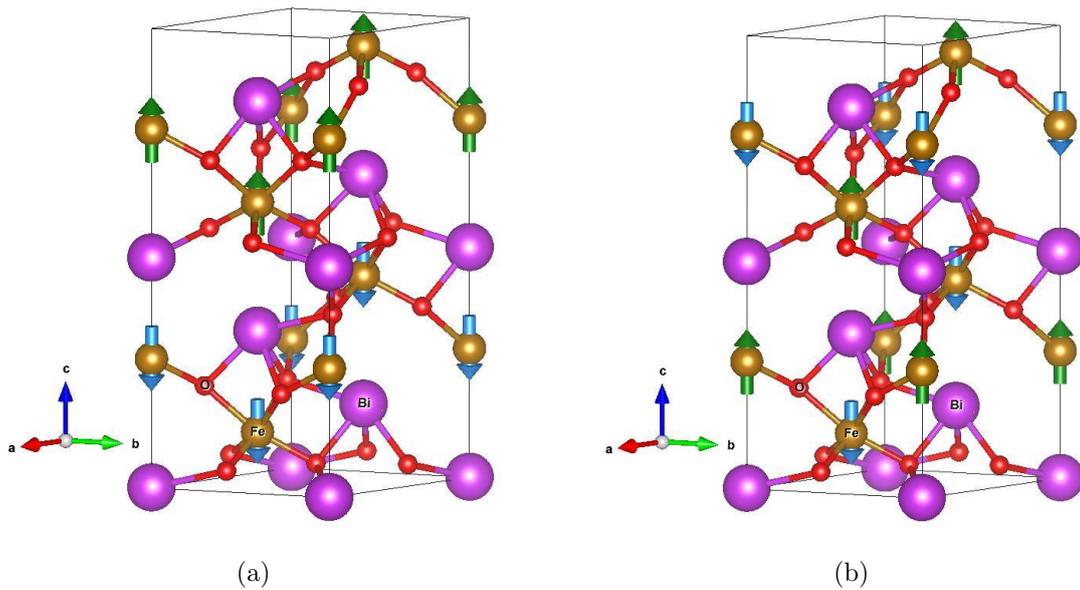


Figura 3.6: Ordenamientos antiferromagnéticos que puede tener la celda convencional hexagonal del BiFeO_3 . (a) Arreglo antiferromagnético tipo A del BiFeO_3 . (b) Arreglo antiferromagnético tipo G del BiFeO_3 .

Para nuestro estudio hacemos uso de la celda convencional hexagonal (fig. 2.6(b)). La primera parte de nuestra investigación es determinar que configuración antiferromagnética (fig 3.6) es más estable para nuestro BiFeO_3 . Para determinar que arreglo es

el más estable comparamos las energías fundamentales alcanzadas para cada arreglo. Una vez determinada la configuración antiferromagnética del sistema realizamos un cálculo sobre una supercelda (fig. 3.7) basada en la celda convencional hexagonal.

La segunda parte de nuestro trabajo consiste en hacer un dopaje sobre el sistema antiferromagnético más estable del BiFeO_3 , el dopaje consiste en extraer átomos de Fe e introducir átomos de Cu. En nuestro trabajo el dopaje consistió en tres concentraciones:

- **8.33%**, este dopaje es sobre una supercelda (fig. 3.7) basada en la celda convencional hexagonal. Aquí reemplazamos un átomo de Fe por un átomo de Cu, teniendo en cuenta que debemos intercambiar el átomo de Cu en las diversas posiciones que tiene el Fe en la supercelda.
- **16.67%**, este dopaje es sobre la celda convencional hexagonal. Al igual que la concentración anterior intercambiamos un átomo de Fe por un átomo de Cu en las diversas posiciones que tiene el Fe en la celda.
- **33.33%**, este dopaje es sobre la celda convencional hexagonal, pero en este caso extraemos 2 átomos de Fe y reemplazamos con 2 átomos de Cu teniendo en cuenta las diversas posiciones del átomo de Fe.

Al realizar estos dopajes se tienen diversas configuraciones para cada concentración, por lo que elegiremos la configuración más estable.

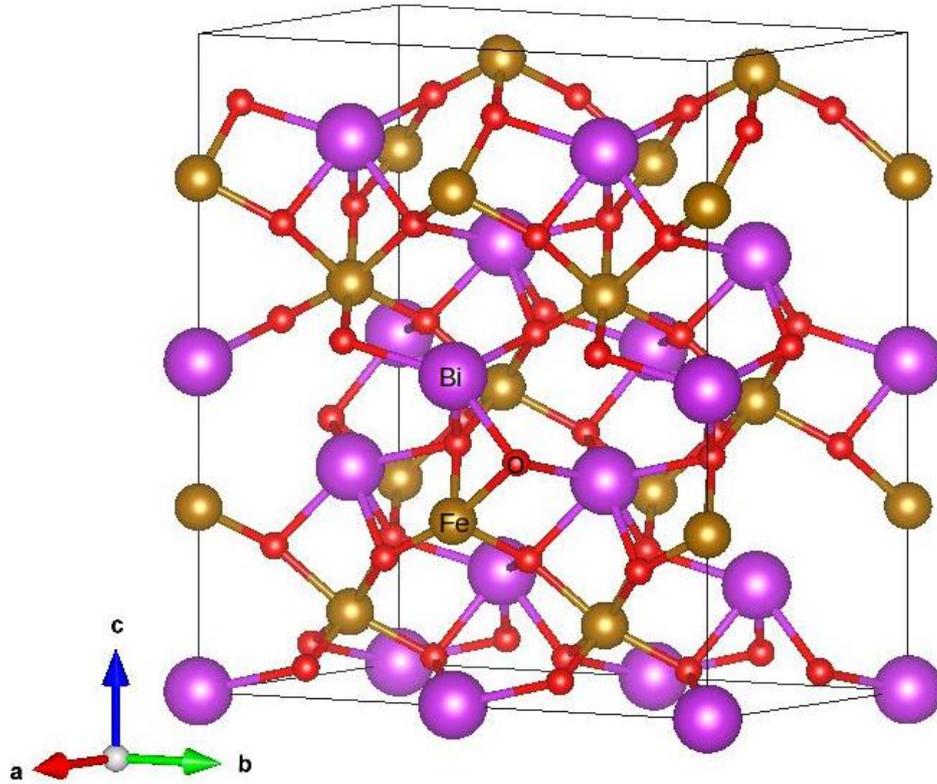


Figura 3.7: Supercelda basada en la celda convencional hexagonal del BiFeO_3

El sistema puro y dopado pasan por una serie de etapas para optimizar sus estructuras, obtener la energía fundamental, calcular la densidad de estados y calcular las bandas de energía. A continuación pasaremos a exponer el procedimiento empleado en nuestro trabajo:

1. **Optimización de la energía de corte**, aquí variamos distintos valores de energía de corte hasta encontrar un valor en donde nuestro sistema empieza a estabilizar su energía total.
2. **Optimización de los puntos k**, aquí variamos los puntos k y escogemos el valor donde empieza a estabilizar la energía total de nuestro sistema.
3. **Cálculo del parámetro de Hubbard**, a partir del método respuesta lineal calculamos el valor del parámetro de Hubbard para los átomos de Cu y Fe.

4. **Optimización de los parámetros de red y posiciones atómicas**, Aquí variamos los parámetros de red y las posiciones atómicas con el objetivo de obtener una sistema más estable estructuralmente.
5. **Energía Fundamental**, aquí calculamos la energía fundamental alcanzada por nuestro sistema teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente.
6. **Densidad de estados**, aquí calculamos la densidad de estados de nuestro sistema y luego extraemos estos resultados.
7. **Bandas de energía**, aquí calculamos las bandas de energía de nuestro sistema y luego extraemos los resultados obtenidos.

Luego de obtener todos los resultados previamente mencionado pasamos a plotearlos y visualizarlos, para esto existe una gran variedad de softwares pero a continuación mencionaremos los que se usaron en el presente trabajo:

- **VESTA**, este software fue usado para modelar nuestro material.
- **XCRYSDEN**, este software fue usado para determinar los puntos de alta simetría para nuestros cálculos de bandas de energía. Además este software es compatible con los archivos de entrada y salida de **Quantum ESPRESSO**.
- **xmgrace**, este software fue usado para graficar los resultados obtenidos de nuestros cálculos.

Capítulo 4

Resultados

En esta capítulo expondremos los resultados obtenidos de nuestros sistemas, teniendo en cuenta el procedimiento establecido en el capítulo anterior. Mostraremos los resultados en dos partes, la primera consistirá en el BiFeO_3 sin dopar y la segunda consistirá en el BiFeO_3 dopado con Cu, pero en las tres concentraciones ya establecidas.

4.1. Bismuto de Ferrita

4.1.1. Energía de corte (E_{corte})

En esta parte mostraremos la forma en que se obtiene la E_{corte} adecuada para obtener la energía fundamental de nuestro sistema. Para esto hacemos un cálculo de autoconsistencia con diferentes valores de E_{corte} que oscilan de 10 Ry hasta 70 Ry variando en 5 Ry.

La figura 4.1(a) muestra como la energía total cambia a medida que la E_{corte} aumenta, aquí cada punto representa un cálculo de autoconsistencia. Podemos observar que la energía total se va estabilizando desde 35 Ry (476,2 eV), esta E_{corte} es la que se considera para nuestros cálculos. Podemos tomar una energía de corte mayor a 35 Ry pero debemos tener en cuenta el tiempo que toma para realizar estos cálculos por arriba de esta E_{corte} . Este análisis en relación al tiempo se observa en la figura 4.1(b) donde podemos observar que a medida que aumentamos la energía de corte el tiempo tiende a aumentar exponencialmente.

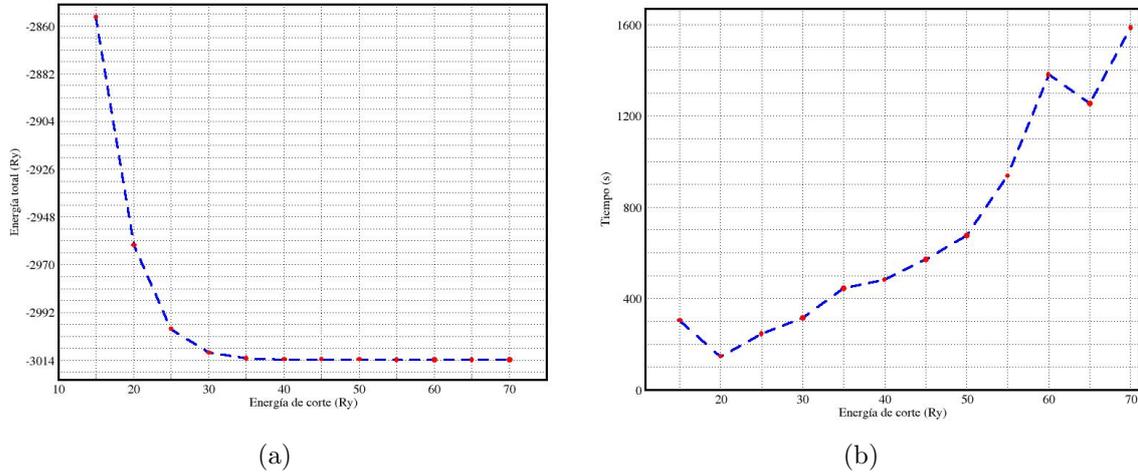


Figura 4.1: (a) Variación de la energía fundamental del BiFeO_3 al variar distintos valores de E_{corte} . (b) Variación del tiempo al ir variando la E_{corte} .

4.1.2. Puntos k

Aquí se presenta el número de puntos k que se usan en nuestros cálculos. Para determinar este valor hacemos uso de la energía de corte previamente calculada con la cual hacemos distintos cálculos de autoconsistencia variando los números de puntos desde $2 \times 2 \times 2$ hasta $8 \times 8 \times 8$.

La figura 4.2(a) muestra el comportamiento de la energía total al aumentar el número de puntos k, cada punto de la figura representa un cálculo de autoconsistencia. Como se puede observar la energía total empieza a estabilizarse a partir del punto $5 \times 5 \times 5$ y es la que tomamos en cuenta en todos nuestros cálculos. Al igual que la energía de corte se toma un número de puntos k mayor a $5 \times 5 \times 5$, pero nos encontramos con el mismo dilema, el tiempo computacional, a medida que aumentamos los puntos k el tiempo aumenta tal como se observa en la figura 4.2(b), en donde el tiempo tiende a aumentar exponencialmente.

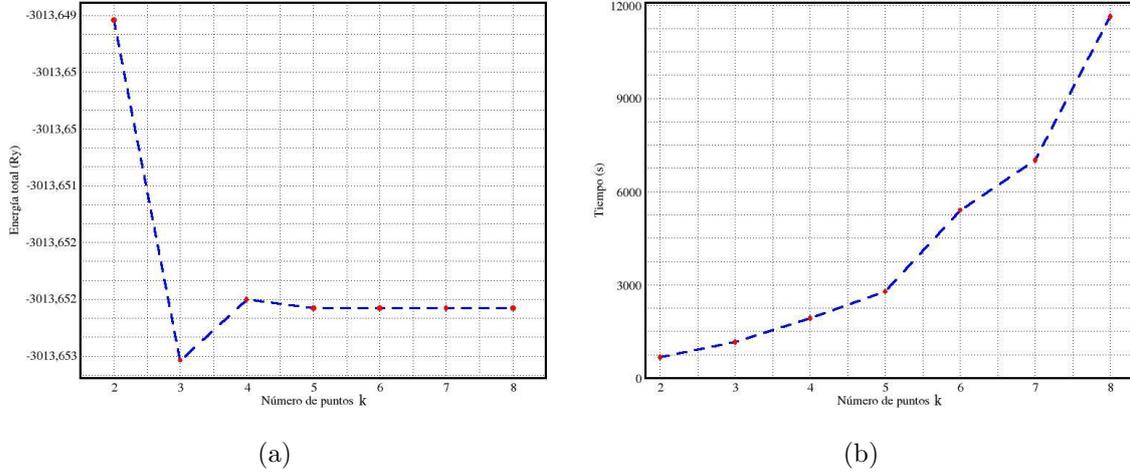


Figura 4.2: (a) Variación de la energía fundamental del BiFeO_3 al ir variando distintos valores de puntos k. (b) Variación del tiempo al ir variando los puntos k.

4.1.3. Optimización de los parámetros de red y posiciones atómicas

Para hacer un mejor estudio de las propiedades electrónicas del BiFeO_3 en sus dos ordenamientos antiferromagnéticos necesitamos hacer una optimización de los parámetros de red y posiciones atómicas de los dos ordenamientos. Para realizar este cálculo tenemos en cuenta la energía de corte y el número de puntos k ya establecidos arriba. Además se tomó en consideración los siguientes parámetros:

- El límite de convergencia en relación a la energía es de $1 \times 10^{-6} \text{ Ry}$ ($7,35 \times 10^{-8} \text{ eV}$).
- El límite de convergencia para la fuerza es de $1 \times 10^{-3} \text{ Ry/Bohr}$ ($3,89 \times 10^{-5} \text{ eV/\AA}$).
- El sistema es sometido a una presión constante de $0,05 \text{ GPa}$.

Los resultados que se expondrán a continuación muestran el comportamiento de la energía total y la fuerza aplicada de los sistemas mientras varían las posiciones

atómicas y parámetros de red. Los puntos que se mostrarán en las siguientes figuras representan un cálculo de autoconsistencia. Los resultados obtenidos en una iteración sirven como condiciones iniciales para una nueva iteración. La última iteración es un cálculo con las posiciones atómicas y parámetros de red optimizadas, además para esta última iteración el sistema está sujeto a una fuerza que tiende a cero.

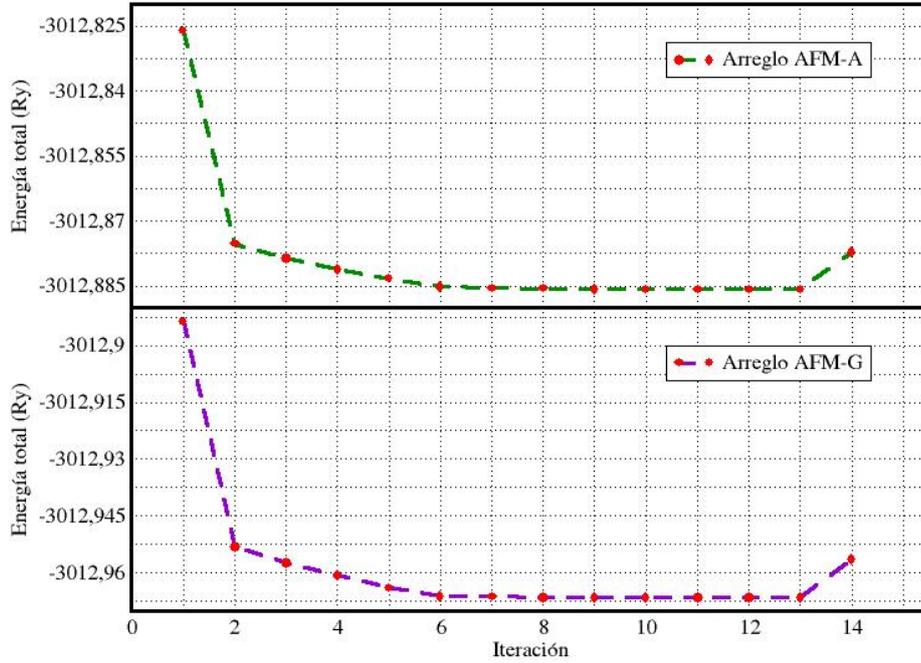
La figura 4.3(a) muestra el comportamiento de la energía del sistema al variar los parámetros de red y posiciones atómicas de los dos ordenamientos. Como se puede observar el arreglo AFM-A y el arreglo AFM-G pasan por 14 iteraciones para terminar el cálculo. Los dos arreglos empiezan a estabilizar su energía a partir de la sexta iteración.

La figura 4.3(b) muestra como varía la fuerza aplicada sobre el material hasta llegar a un sistema óptimo en su estructura. Para los dos arreglos la fuerza empieza a estabilizarse a partir de la iteración 11. Como se puede observar la fuerza en la última iteración es prácticamente cero, por lo que en esta última iteración el sistema no está sujeto a ninguna fuerza externa.

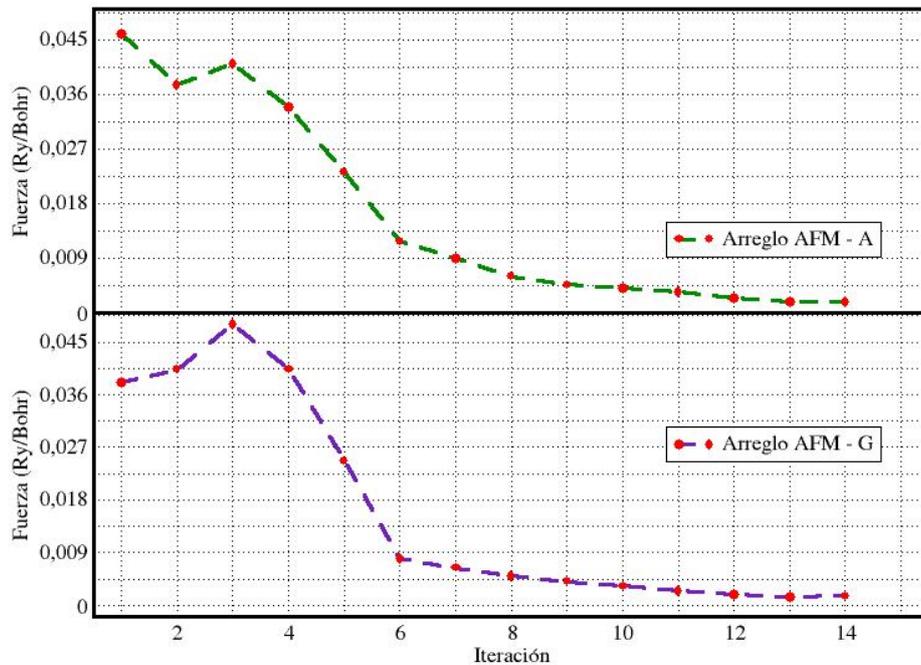
En el cuadro 4.1 se muestran los parámetros de red alcanzados por los dos arreglos antiferromagnéticos, además mostramos los parámetros de red experimentales del BiFeO_3 .

Arreglo	Calculado			Experimental [32]		
	$a_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$c_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$a_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$c_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
AFM - A	5,6634	14,2452	395,6887	5,57874	13,8688	373,802
AFM - G	5,5185	13,5596	357,6182			

Cuadro 4.1: Comparación entre los resultados calculados para los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3 y los resultados experimentales en relación a los parámetros de red y el volumen.



(a)



(b)

Figura 4.3: (a) Variación de la energía de los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3 .(b) Variación de la fuerza aplicada al BiFeO_3 para sus dos ordenamientos antiferromagnéticos.

4.1.4. Energía fundamental

En esta parte determinamos que arreglo antiferromagnético es el más estable, para ello hacemos un solo cálculo de autoconsistencia sin variar las posiciones atómicas y los parámetros de red para ambos arreglos. Para realizar este cálculo hacemos uso de la energía de corte y puntos k previamente calculados, además tomamos las posiciones de los átomos y parámetros de red calculados en la optimización estructural de los arreglos.

La energía fundamental alcanzada por cada arreglo se encuentran en el cuadro 4.2, donde podemos observar que el sistema más estable es el arreglo AFM-G, ya que este es menor que la energía fundamental del AFM-A. De esto concluimos que a temperatura ambiente BiFeO_3 tiene una ordenamiento AFM-G.

Arreglos	Energía fundamental (Ry)
AFM - A	-3012,87326101
AFM - G	-3012,95855139

Cuadro 4.2: Energía fundamental alcanzada por los dos arreglos antiferromagnéticos del BiFeO_3

Desde este punto los resultados que se espondrán están relacionados al arreglo AFM-G.

4.1.5. Densidad de estados

La fig. 4.4 muestra la densidad de estados del BiFeO_3 y de cada átomo con un rango de energía desde $-5,13$ eV hasta $6,2$ eV. La energías energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien es representada por una línea verde punteada. Los estados de valencia y conducción se encuentran al lado izquierdo y derecho de la energía de Fermi respectivamente. Los estados up y down se encuentran en la zona positiva y negativa del eje vertical respectivamente.

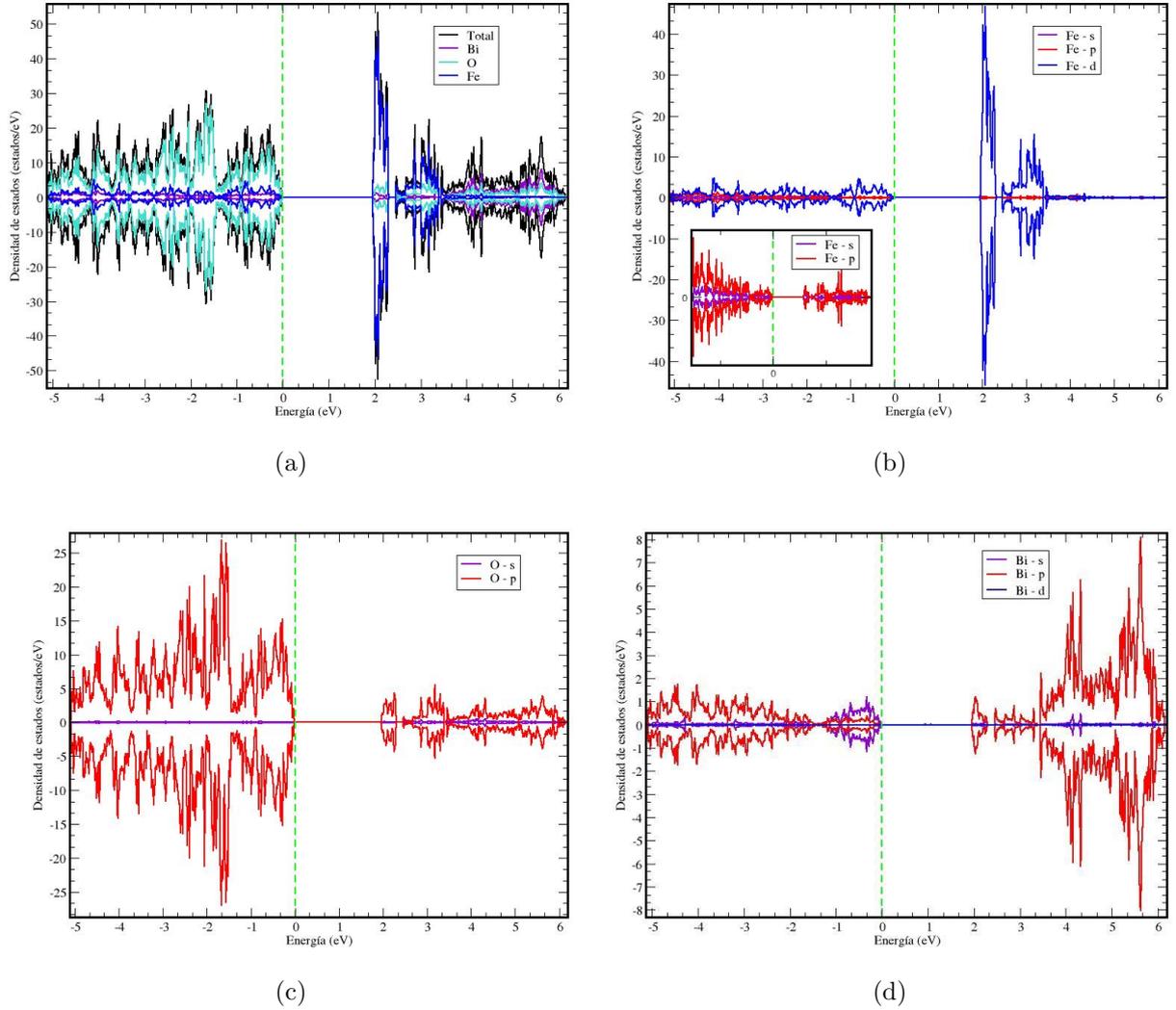


Figura 4.4: (a) Densidad de estados total y de cada uno de los elementos del BiFeO₃. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.

En la figura 4.4(a) la línea negra representa la densidad total BiFeO₃, la línea azul representa la densidad total del Fe, la línea turquesa representa la densidad total de O y la línea morada representa la densidad total del Bi. La densidad de estados muestra un patrón de simetría por lo que se puede deducir que el número de electrones down

y up son el mismo. En los estados de valencia existe una mayor concentración de los electrones del átomo de O, luego lo sigue el Fe y por último de Bi. Los estados de valencia están desde $-5,13$ eV hasta $0,0$ eV. El O aumenta su concentración en el rango de energía que va desde $-5,13$ eV hasta alrededor de $-1,44$ eV aproximadamente donde decae abruptamente, luego vuelve a aumentar. El O tiene su mayor concentración alrededor de $-1,67$ eV aproximadamente teniendo una máxima concentración de $30,0$ *estados/eV* para ambos estados. En cuanto al Fe y el Bi en toda la región de los estados de valencia ellos se superponen pero siempre predominando el Fe sobre el Bi. En esta región el Fe tiene un máximo de $4,85$ *estados/eV* aproximadamente para ambos estados y el Bi tiene un máximo de $1,88$ *estados/eV* aproximadamente para ambos estados. Luego de la zona de valencia podemos observar un gap de energía de $1,9796$ eV donde encontramos a la E_f . La zona de conducción empieza desde $1,9796$ eV hasta $5,3$ eV y está dividida en tres zonas. La primera y la segunda están separadas por un intervalo de energía de $0,13$ eV, en cuanto a la segunda zona y la tercera zona están separadas por un intervalo de energía de $0,03$ eV. En la primera zona los electrones del átomo de Fe tienen una mayor concentración con una máxima concentración de aproximadamente $46,99$ *estados/eV* para ambos estados. En esta misma zona podemos ver que el O es el segundo contribuyente de estados con una máxima concentración de $4,28$ *estados/eV* para ambos estados y el tercer contribuyente es el átomo de Bi con una máxima concentración de $1,33$ *estados/eV* para ambos estados. En la segunda zona podemos apreciar que el Fe continúa predominando con una máxima concentración de $15,31$ *estados/eV* para ambos estados, en segundo lugar tenemos al O con una máxima concentración de $6,28$ *estados/eV* para ambos estados y en tercer lugar tenemos al Bi con una máxima concentración de $0,68$ *estados/eV* para ambos estados. Por último tenemos a la tercera zona en donde el Bi es el principal contribuyente con una concentración máxima de $8,13$ *estados/eV* para ambos estados, en segundo lugar tenemos al O con una concentración máxima de $3,91$ *estados/eV* para ambos estados y en tercer lugar tenemos al Fe con una máxima concentración de $2,86$ *estados/eV* para ambos estados.

La fig. 4.4(b) muestra la densidad de estados del átomo de Fe en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En esta figura se puede observar que existe una distribución simétrica de los electrones del átomo de Fe en cada uno de sus orbitales, además se puede apreciar que la mayor concentración de electrones es del orbital **d**, le sigue los electrones del orbital **p** y por último los electrones del orbital **s**. En la zona de valencia la máxima concentración de electrones del orbital **s** es de 1,71 *estados/eV* para ambos estados y en la zona de conducción su máxima concentración es de 0,82 *estados/eV* para ambos. La concentración máxima del orbital **p** en las zonas de valencia y conducción es de 0,31 *estados/eV* para ambos estados y 0,19 *estados/eV* para ambos estados respectivamente. En cuanto a los orbitales **d** su máxima concentración es de 5,56 *estados/eV* para ambos estados en la zona de valencia y en la zona de conducción su máxima concentración es de 46,49 *estados/eV* para ambos estados.

La fig. 4.4(c) muestra la densidad de estados del átomo de O en relación a sus orbitales **s** (color morado) y **p** (color rojo). En esta figura podemos apreciar que la mayor contribución es por parte de los electrones del orbital **p** y la contribución de los electrones del orbital **s** es muy pequeña. La concentración máxima de los orbitales **s** es de 0,24 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados en la zona de valencia y en la zona de conducción su máxima concentración es de 0,64 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados. En cuanto al orbital **p** su máxima concentración es de aproximadamente 26,96 *estados/eV* para ambos estados en la zona de valencia y en la zona de conducción su máxima concentración es de 5,43 *estados/eV* para ambos estados aproximadamente.

La fig. 4.4(d) muestra la densidad de estado del átomo de Bi en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). Dentro de la zona de valencia en el rango que va desde $-5,13$ eV hasta $-1,37$ eV aproximadamente la mayor contribución de electrones es por parte de los estados **p** con una máxima concentración de 1,68 *estados/eV* para ambos estados y después de $-1,37$ eV estos orbitales contribuyen en un segundo plano con una máxima concentración de 0,53 *estados/eV* para ambos estados. Continuando con la zona de valencia en el rango de energía que va desde $-5,13$ eV hasta $-1,37$ eV aproximadamente el orbital **p** es el que contribuye en un

segundo plano con una máxima concentración de $0,24 \text{ estados/eV}$ para ambos estados aproximadamente, luego de $-1,37 \text{ eV}$ este orbital contribuye en primer plano con una máxima concentración de $1,37 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para ambos estados. En cuanto al orbital **d** su contribución en la zona de valencia es en tercer plano. En la zona de conducción el principal contribuyente es el orbital **d** con una máxima concentración de $8,03 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para ambos estados, luego lo sigue los orbitales **p** con una máxima concentración de $0,48 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para ambos estados. El orbital **d** contribuye en un tercer plano en zona de conducción.

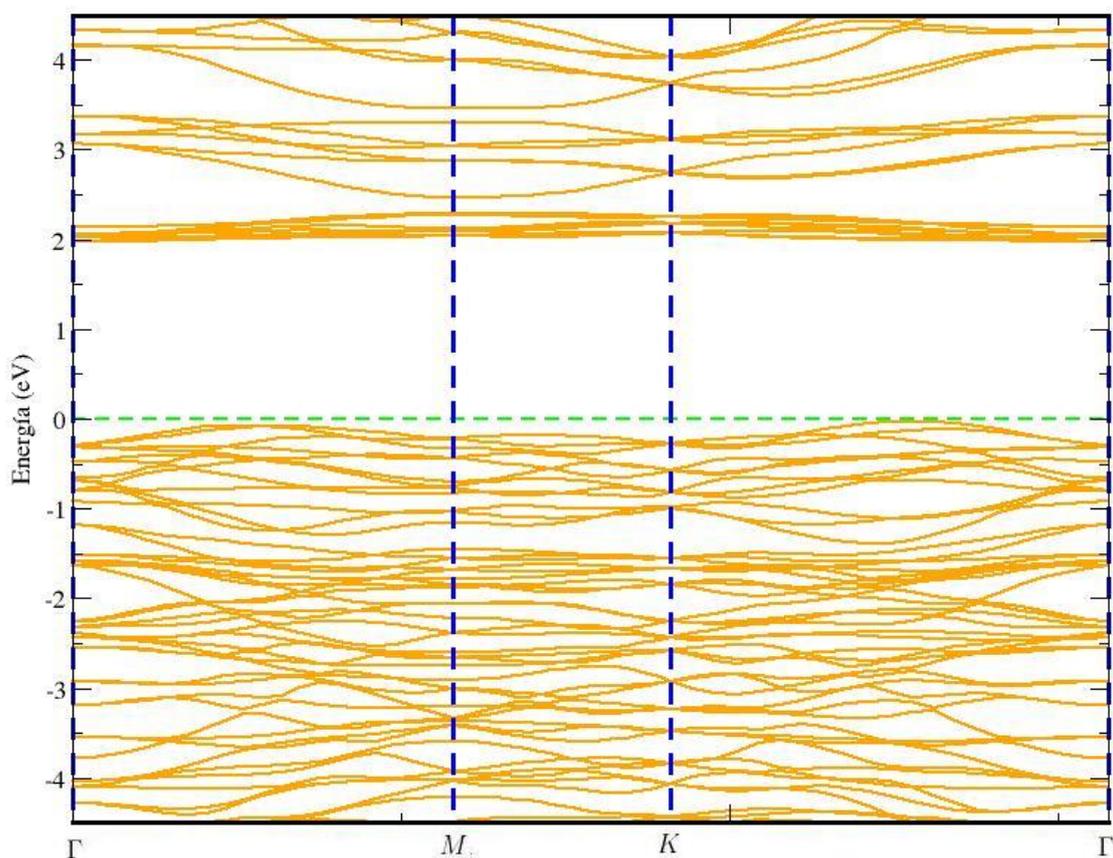


Figura 4.5: Bandas de energía del BiFeO_3 siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$.

4.1.6. Bandas de energía

La fig. 4.5 muestra las bandas de energía del BiFeO_3 que se ha construido tomando en cuenta el siguiente camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien está representada por una línea verde punteada y corta perpendicularmente el eje vertical en el punto cero. Las bandas de valencia se encuentran debajo de la E_f y las bandas de conducción se encuentran arriba de la E_f . Entre los puntos de simetría $K \rightarrow \Gamma$ encontramos el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción se encuentra en el punto de simetría Γ . Entre estos puntos el gap de energía calculado es 1,9796 eV. Este valor se asemeja al valor encontrado por Nagata [40] cuyo valor fue de 1,8 eV.

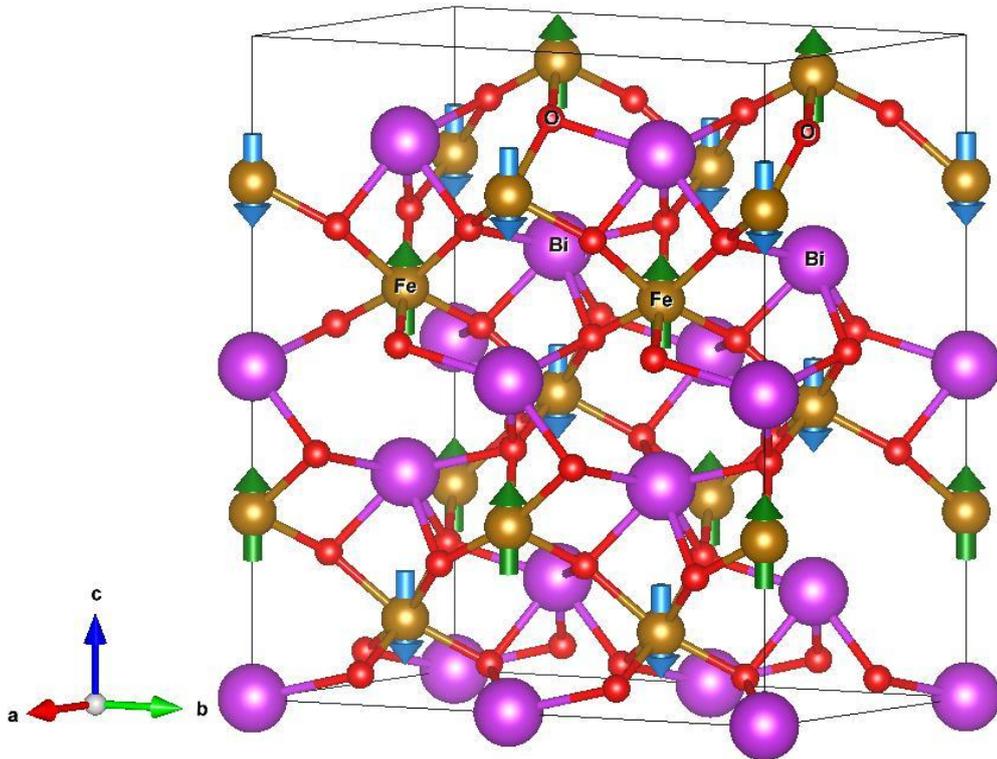


Figura 4.6: Supercelda del BiFeO_3 basada en su celda convencional hexagonal $R3c$ con un ordenamiento AFM-G.

4.1.7. Supercelda

En esta parte mostraremos los resultados obtenidos de la supercelda del BiFeO_3 teniendo en cuenta un ordenamiento AFM-G, ya que en secciones anteriores se determinó que este arreglo es el más estable. El sistema a analizar puede observarse en la fig 4.6. En cuanto a los resultados se mostrará primero los datos obtenidos de la optimización estructural de la supercelda, luego expondremos la densidad de estados y por último las bandas de energía.

4.1.7.1. Optimización estructural y energía fundamental

Para la optimización estructural de la supercelda se tomó la misma energía de corte, el valor de los puntos k y los parámetros de optimización ya establecidos de la celda convencional hexagonal. Teniendo en cuenta esto pasamos a exponer los resultados obtenidos. En la fig. 4.7(a) se observa como la energía del sistema va variando a medida que los parámetros de red y las posiciones atómicas de la celda varían, cada punto rojo representa un cálculo autoconsistente. En esta figura podemos observar que la energía va disminuyendo empezando a estabilizarse en la octava iteración hasta llegar a una energía en donde el sistema tiene una estructura más estable. La energía de la última iteración se obtiene al tener en cuenta los parámetros de red y posiciones atómicas más estables del sistema. En la fig. 4.7(b) podemos observar como la fuerza sobre el sistema disminuye hasta llegar al estado más estable, en la última iteración la fuerza es prácticamente nula, ya que en este punto el sistema alcanzó una estructura estable. Los parámetros de red y el volumen de la supercelda son expuestas en el cuadro 4.3.

En cuanto a la energía fundamental cabe recalcar que para obtener este resultado hacemos un cálculo de autoconsistencia teniendo en cuenta la energía de corte y puntos k ya establecidos. Además tenemos en cuenta las posiciones y parámetros de red optimizados de nuestra supercelda. El cuadro 4.3 muestra la energía fundamental alcanzada por nuestro sistema.

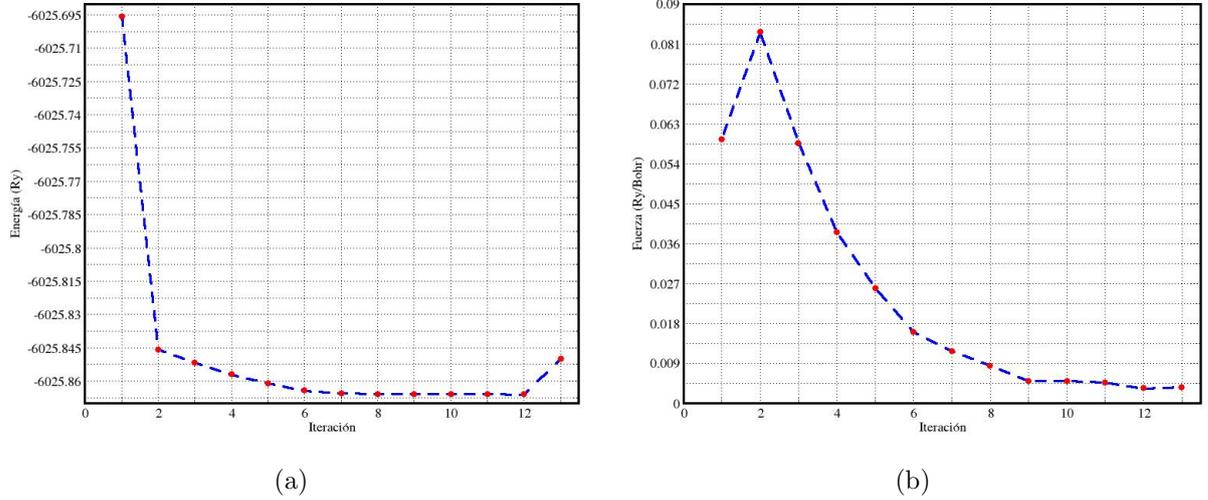


Figura 4.7: (a) Variación de la energía de la supercelda convencional del BiFeO_3 . (b) Variación de la fuerza aplicada a la supercelda del BiFeO_3 .

Supercelda	Calculado	Experimental [32]
$a_{\text{hex}}(\text{Å})$	5,505532	5,5773
$b(\text{Å})$	11,011073	-
$c(\text{Å})$	13,562161	13,872
Volumen(Å^3)	712,01366	373,69
Energía Fundamental (Ry)	-6025.85013676	

Cuadro 4.3: Parámetros de red, volumen y energía fundamental de la supercelda del BiFeO_3 .

4.1.7.2. Densidad de estados

La fig. 4.8 muestran la densidad de estados total y de cada uno de los átomos de la supercelda del BiFeO_3 en un rango de energía que inicia en $-5,13$ eV hasta $6,2$ eV. La energía fue escalada al nivel de energía de Fermi (E_f), quién es representada por una

línea verde segmentada. Los estados de valencia y conducción se encuentran en el lado izquierdo y derecho de la E_f respectivamente. Los estados up y down se encuentran en la zona positiva y negativa del eje vertical respectivamente.

En la fig. 4.8(a) la línea negra representa la totalidad de la densidad de estados del BiFeO_3 , la línea azul representa la densidad total del Fe, la línea morada representa la densidad total del Bi y la línea turquesa representa la densidad total del O. La densidad de estados muestran una distribución simétrica por lo que podemos deducir que el número de electrones en el estado up y down son el mismo. Los estados de valencia se encuentran en el rango de $-5,13$ eV hasta $0,0$ eV teniendo al O como el mayor aportante de estados con un máximo de aproximadamente $49,56$ *estados/eV*, la segunda contribución está dada por Fe quien tiene una máxima concentración de aproximadamente $15,38$ *estados/eV* y la tercera concentración está dada por el Bi quien tiene una máxima concentración de $7,19$ *estados/eV*. Luego de los estados de valencia podemos encontrar el gap de energía el cual tiene un valor de $1,9232$ eV. Después del gap de energía tenemos a los estados de conducción el cual se encuentra aproximadamente en el rango de $1,9232$ eV hasta $6,2$ eV. Dentro de la zona de conducción podemos ver claramente dos grupo. El primero se encuentra aproximadamente en el rango de $1,9$ eV hasta $2,42$ eV, aquí el mayor aportante es el Fe quien tiene una concentración máxima de aproximadamente $104,0$ *estados/eV*, en segundo lugar tenemos al O con una máxima concentración de aproximadamente $8,49$ *estados/eV* y en tercer lugar tenemos al Bi con una máxima concentración de aproximadamente $3,43$ *estados/eV*. El segundo grupo se encuentra aproximadamente en el rango de energía de $2,53$ eV hasta $6,2$ eV. En este grupo el Fe es el principal aportante en el rango de $2,53$ eV hasta $3,66$ eV con un máximo concentración de $104,41$ *estados/eV* aproximadamente, luego de $3,66$ eV el mayor contribuyente es el Bi con una máxima concentración de $32,47$ *estados/eV*. El O es el tercer a portante en todo el segundo grupo de la zona de conducción con una máxima concentración de $12,17$ *estados/eV*.

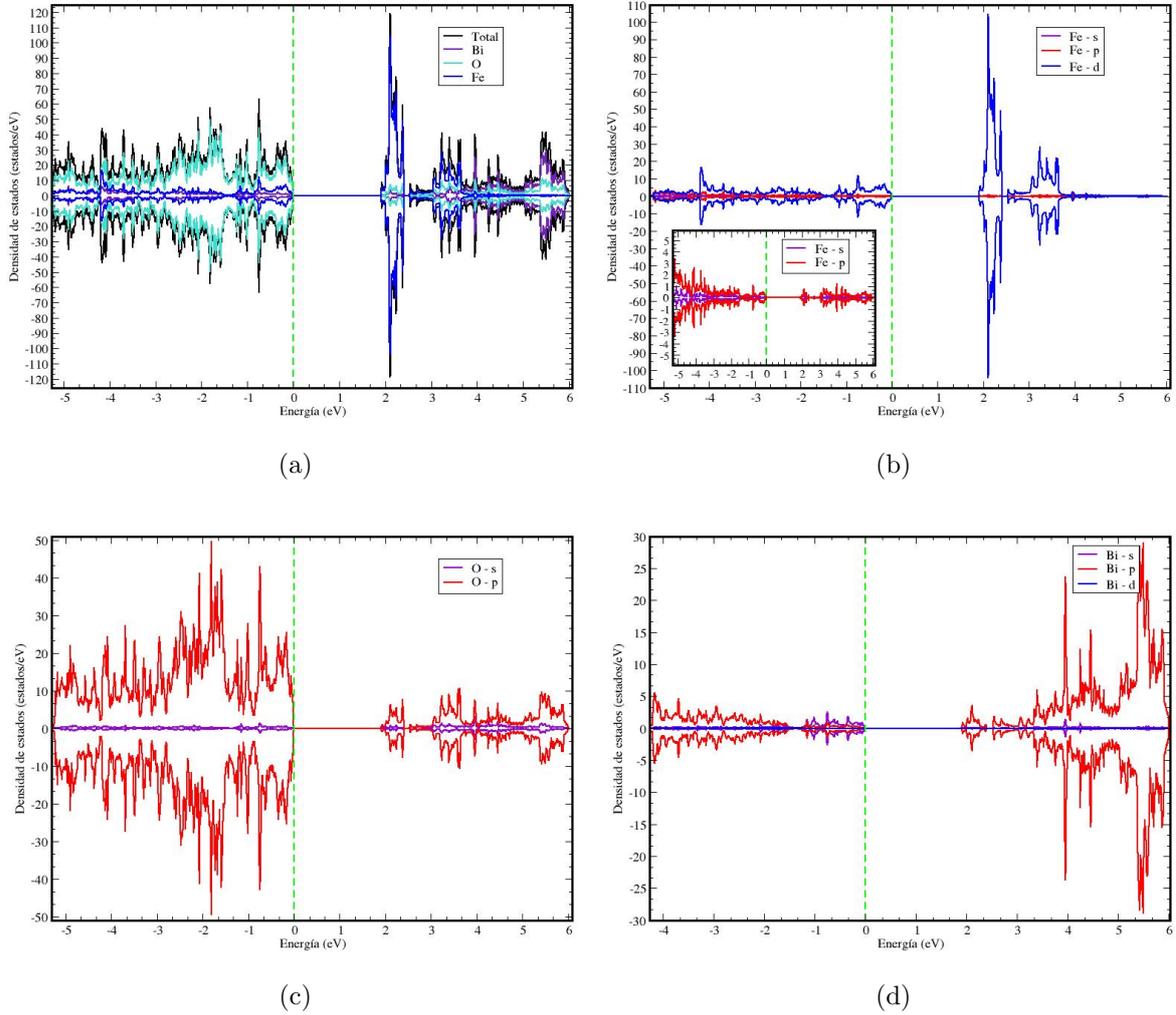


Figura 4.8: (a) Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la supercelda del BiFeO₃. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.

La fig. 4.8(b) muestra la densidad de estados del átomo del Fe en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En esta figura se puede observar que la distribución es simétrica en cada uno de los orbitales del Fe. En la zona de valencia y conducción el mayor contribuyente es el orbital **d** con una máxima concentración de aproximadamente 16,0 estados/eV en la zona de valencia y en la zona

de conducción es de aproximadamente 103,57 estados/eV. El orbital **p** es el segundo contribuyente con una máxima concentración de aproximadamente 2,53 estados/eV en la zona de valencia y su máxima contribución en la zona de conducción es de 1,17 estados/eV aproximadamente. En tercer lugar tenemos al orbital **s** el cual tiene una máxima concentración menor a 0,35 estados/eV aproximadamente en las zonas de valencia y conducción.

La fig. 4.8(c) muestra la densidad de estados del O en relación a sus orbitales **s** (color morado) y **p** (color rojo). En esta figura podemos observar que la distribución es simétrica. El orbital **p** tiene una máxima concentración de aproximadamente 49,16 estados/eV y 10,42 estados/eV en los estados de valencia y conducción respectivamente. El orbital **p** es el segundo contribuyente, el cual tiene una máxima contribución menor a 2,56 estados/eV aproximadamente en ambas zonas.

La fig. 4.8(d) muestra la densidad de estados del Bi en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En la zona de valencia el orbital **p** es el principal contribuyente en el rango de energía de $-5,13$ eV a $-1,32$ eV con una máxima concentración de 5,58 estados/eV aproximadamente, luego de $-1,32$ eV el máximo contribuyente es el orbital **s** con una máxima concentración 4,73 *estados/eV*. En la zona de conducción el orbital con mayor contribución es el orbital **p** con una máxima concentración de 28,63 *estados/eV* aproximadamente y en segundo lugar tenemos al orbital **s** con una máxima concentración de 1,33 *estados/eV*. A lo largo de ambas zonas el tercer contribuyente es el orbital **d** con una concentración menor a 0,05 *estados/eV*.

4.1.7.3. Bandas de energía

La fig. 4.9 muestra las bandas de energía del BiFeO₃ que se ha construido tomando en cuenta el siguiente camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien está representada por una línea verde punteada y corta perpendicularmente el eje vertical en el punto cero. Las bandas de valencia se encuentran debajo de la E_f y las bandas de conducción se encuentran arriba de la E_f . En el punto de simetría Y encontramos el máximo valor de la banda

de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción se encuentra en el punto de simetría Z . Entre estos puntos encontramos el gap de energía cuyo valor es de 1,9232 eV. Este valor calculado es similar al valor obtenido en nuestra celda hexagonal.

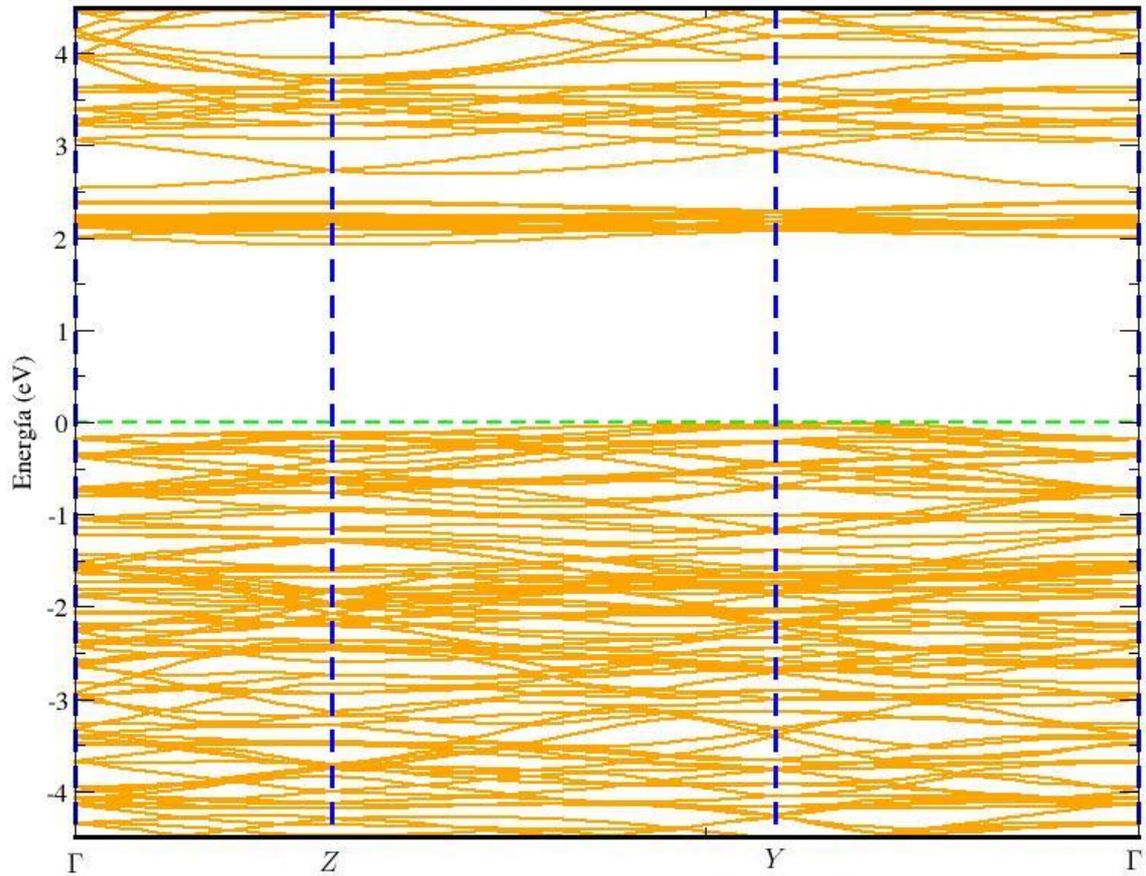


Figura 4.9: Bandas de energía de la supercelda del BiFeO₃ siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$.

4.2. Bismuto de ferrita dopado con Cu

En esta sección expondremos los resultados obtenidos al dopar el BiFeO₃ con el átomo de Cu teniendo en cuenta que nuestro sistema tiene un ordenamiento AFM-G. Primero pasaremos a optimizar la energía de corte y los puntos k . Luego expondremos la optimización estructural, densidad de estados y bandas de energía de las tres concentraciones de dopajes mencionadas.

Para la optimización estructural se tomó en consideración los siguientes parámetros:

- El límite de convergencia en relación a la energía es de $1 \times 10^{-6} Ry$ ($7,35 \times 10^{-8} eV$).
- El límite de convergencia para la fuerza es de $1 \times 10^{-3} Ry/Bohr$ ($3,89 \times 10^{-5} eV/\text{\AA}$).
- El sistema es sometido a una presión constante de $0,05 GPa$.

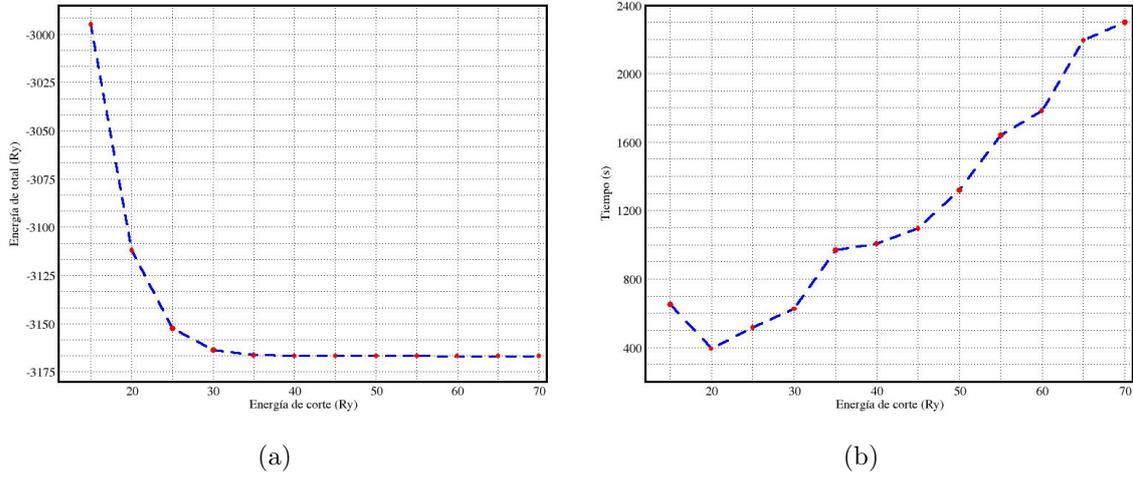


Figura 4.10: (a) Variación de la energía del BiFeO_3 dopado con Cu al variar distintos valores de E_{corte} . (b) Variación del tiempo al ir variando la E_{corte} .

4.2.1. Energía de corte (E_{corte})

Aquí expondremos la E_{corte} adecuada para obtener la energía fundamental de nuestros sistemas dopados. Al igual que los sistemas puros realizamos distintos cálculos de autoconsistencia para distintos valores de E_{corte} y elegimos el valor con el cual sistema empieza a estabilizar su energía total. Para determinar el valor adecuado debemos tener en cuenta que la E_{corte} varía en $5 Ry$ desde $15 Ry$ hasta $70 Ry$.

La figura 4.10(a) muestra como varia la energía total de nuestro sistema dopado. La energía del sistema empieza a estabilizarse a partir de 35 Ry (476,2 eV) y este valor es el que se toma en cuenta para nuestros cálculos de bandas de energía y densidad de estados. En la figura 4.10(b) muestra como aumenta el tiempo a medida que aumentamos la E_{corte} , como se puede observar el tiempo tiene un comportamiento exponencial a medida que la E_{corte} aumenta.

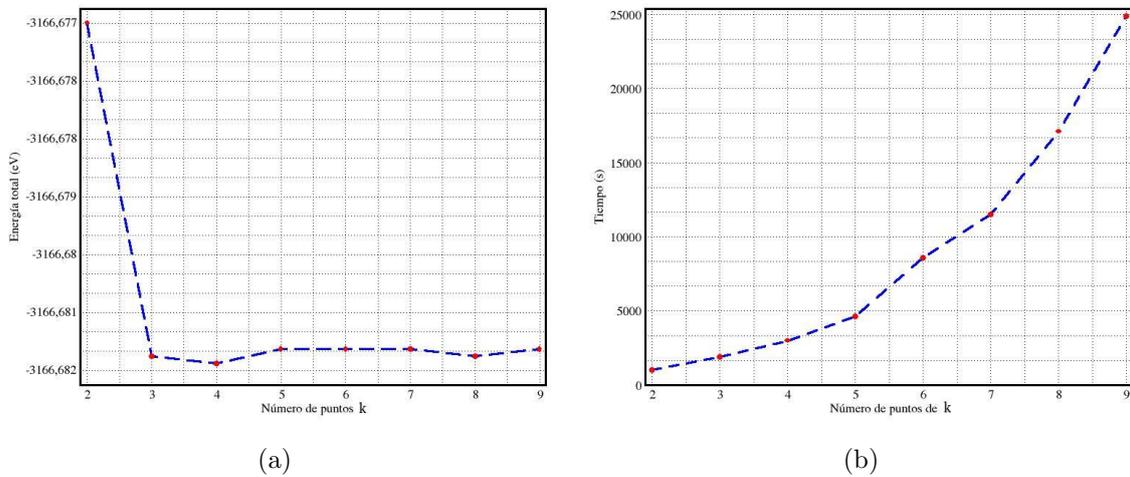


Figura 4.11: (a) Variación de la energía del BiFeO_3 dopado con Cu al variar distintos valores de puntos k. (b) Variación del tiempo al ir variando los valores de puntos k.

4.2.2. Puntos k

Aquí expondremos el número de puntos k que debe ser utilizado en nuestros sistemas dopados. Para encontrar este valor hacemos un cálculo de autoconsistencia para distintos puntos k teniendo en cuenta la energía de corte previamente calculado para nuestro sistema dopado. Los puntos k van desde $2 \times 2 \times 2$ hasta $8 \times 8 \times 8$.

La figura 4.11(a) muestra como varía la energía total al variar los puntos k. De esta gráfica se puede observar que a partir del punto $5 \times 5 \times 5$ la energía del sistema empieza a estabilizarse. La figura 4.11(b) muestra como varía el tiempo a medida que aumenta los puntos k. Como se puede observar el tiempo aumenta exponencial.

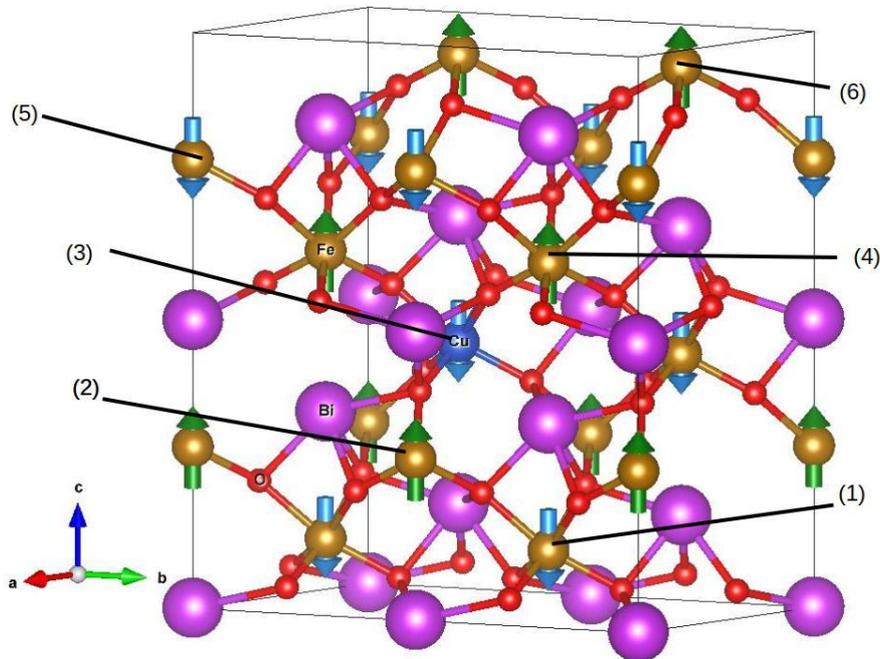


Figura 4.12: Supercelda del BiFeO_3 con una concentración de 8.33 % de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 6 configuraciones.

4.2.3. Concentración 8.33 %

4.2.3.1. Optimización estructural y energía fundamental

Para esta concentración se construyó una supercelda basada en una celda convencional hexagonal teniendo en cuenta el ordenamiento AFM-G. El dopaje consiste en reemplazar un átomo de Fe por un átomo de Cu, pero hay que recordar que la supercelda se creó a partir de la celda convencional debido a esto se tienen 6 configuraciones de dopaje para esta concentración, ya que movemos al Cu a lo largo del eje “c”. La fig. 4.12 muestra las 6 configuraciones que se establecieron en nuestra investigación. El objetivo de esta sección es encontrar la configuración más estable por lo que compararemos las energías fundamentales alcanzadas de cada configuración.

Configuraciones	Energía fundamental (Ry)
1	-6177,67084064
2	-6177,67085183
3	-6177,67095069
4	-6177,67083716
5	-6177,67089107
6	-6177,67081082

Cuadro 4.4: Energía fundamental alcanzada por las 6 configuraciones del BiFeO_3 dopado con una concentración de 8,33% de Cu.

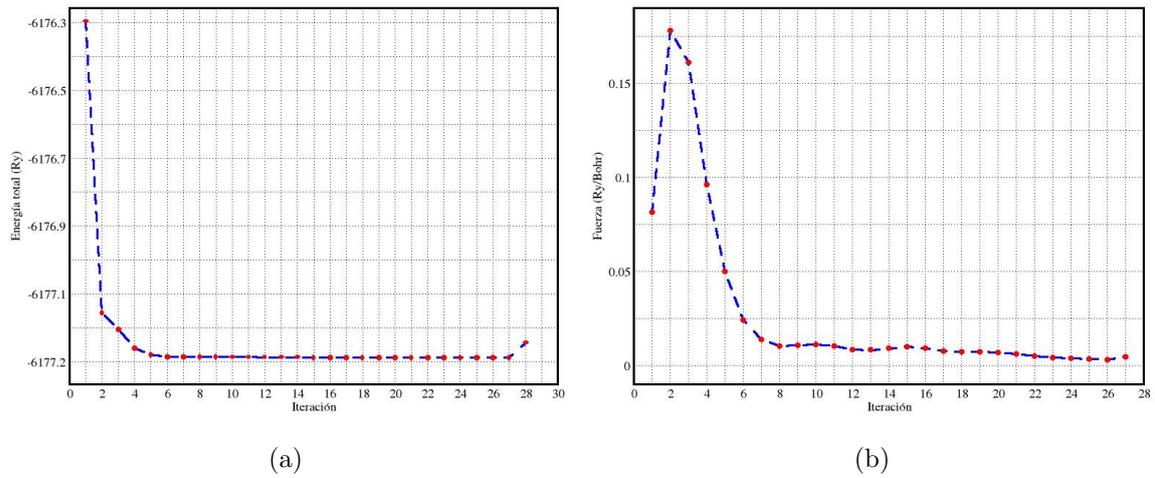


Figura 4.13: (a) Variación de la energía de la supercelda del BiFeO_3 dopada con una concentración de 8,33% de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada a la supercelda del BiFeO_3 dopada con una concentración de 8,33% de Cu.

Primero debemos optimizar los parámetros de red y las posiciones atómicas de las 6 configuraciones dopadas, teniendo en cuenta los parámetros de optimización antes mencionados al principio de esta sección. Luego de realizar la optimización estructural de nuestros sistemas dopados, pasamos a realizar un cálculo de autoconsistencia de las 6

configuraciones para obtener sus energías fundamentales y compararlas con el objetivo de determinar el sistema más estable. Las energía obtenidas de cada configuración se muestra en el cuadro 4.4. De este cuadro podemos observar que la configuración 3 tiene la energía fundamental más pequeña en comparación con las otras configuraciones por lo que esta es la configuración más estable.

La fig. 4.13 muestra los resultados obtenidos de la optimización estructural de la tercera configuración, cada punto expuesto en estos resultados representa un cálculo de autoconsistencia donde el número de iteraciones esta relacionado con un determinado parámetro de red y posiciones atómicas de la supercelda. La fig. 4.13(a) muestra como varía la energía de la supercelda al ir variando sus posiciones atómicas y parámetros de red. Se puede observar que la energía del sistema empieza a estabilizarse a partir de la sexta iteración y para alcanzar una estructura estable el sistema debe pasar por 28 iteraciones. Por otro lado la fig. 4.13(b) muestra la fuerza aplicada sobre el sistema al variar las posiciones atómicas y parámetros de red de la supercelda. La última iteración de esta figura muestra que la fuerza aplicada sobre el sistema al alcanzar su estructura más estable tiende a cero. El cuadro 4.5 muestra los parámetros de red y el volumen de la tercera configuración.

Parámetros de red			Volumen (\AA^3)
$\mathbf{a}_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$\mathbf{b}(\text{\AA})$	$\mathbf{c}(\text{\AA})$	
5,421088	10,840797	13,283811	675,65195

Cuadro 4.5: Parámetros de red y volumen de la supercelda del BiFeO_3 con una concentración de 8,33% de Cu.

4.2.3.2. Densidad de Estados

Las densidad de estado total y de cada átomo de nuestro sistema dopado se muestran en las figuras 4.14 y 4.15 respectivamente en un rango de energía que empieza desde $-5,6$ eV hasta $6,2$ eV. Las energía fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quién es representada por una línea verde punteada. Los estados de valen-

cia y conducción se encuentran al lado izquierdo y derecho de la E_f respectivamente. Los estados up y down se encuentran en la zona positiva y negativa del eje vertical respectivamente.

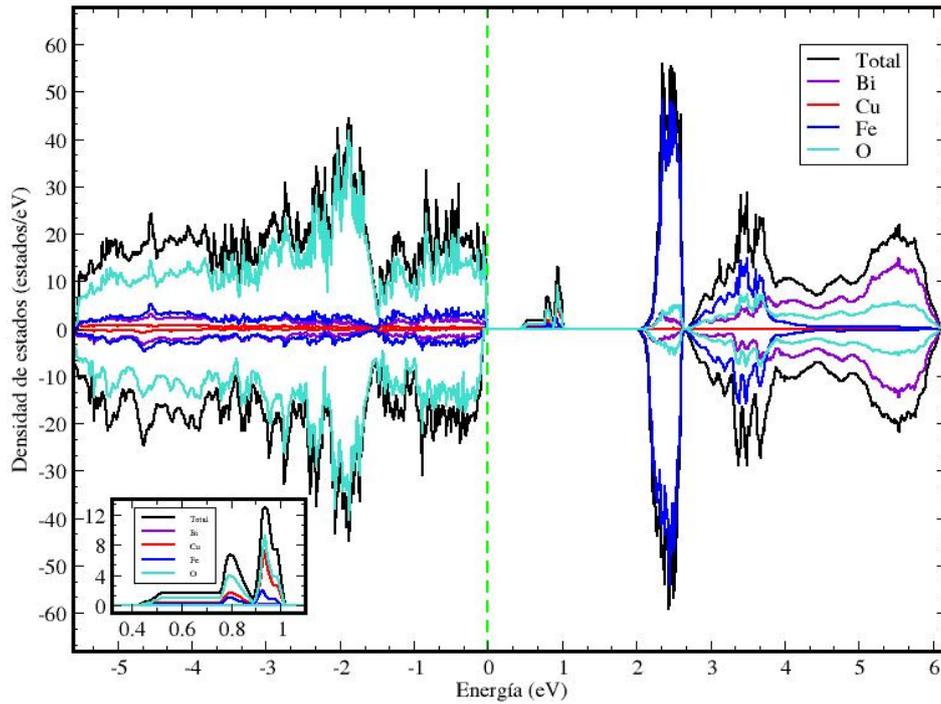


Figura 4.14: Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la supercelda del BiFeO_3 dopado con 8,33 % Cu.

En la fig. 4.14 la línea negra representa la densidad total del BiFeO_3 dopado con Cu, la línea azul representa la densidad total del Fe, la línea roja representa la densidad total del Cu, la línea turquesa representa la densidad total del O y la línea morada representa la densidad total del Bi. La densidad de estados muestra una mayor cantidad de estados up en comparación a los estados down, lo cual influye en la falta de simetría de la densidad de estados. Los estados de valencia se encuentran en el rango de $-5,6$ eV hasta $0,0$ eV, a lo largo de todo este rango existe una mayor concentración de los electrones del átomo de O, en segundo lugar lo sigue el átomo de Fe, luego lo

sigue el átomo de Bi y por último el átomo de Cu. En la zona de valencia los electrones del O tiene una concentración máxima de aproximadamente 41,48 *estados/eV* y 40,62 *estados/eV* para los estados up y down respectivamente, los electrones del átomo de Fe tiene una concentración máxima de 5,62 *estados/eV* para los estados up aproximadamente y en en cuanto a los estados down su máxima concentración es de aproximadamente 6,37 *estados/eV*, los electrones del átomo de Bi tiene máxima concentración menor a 4,0 *estados/eV* para los estados up y down. En la zona de conducción después de la energía de Fermi tenemos tres gaps de energía, el primer gap tiene un valor de 0,46 eV, el segundo gap tiene un valor 0,97 eV y el tercer gap tiene un valor de 0,01 eV. Un aspecto muy importante en la zona de conducción se encuentra en el rango de energía entre 0,46 eV hasta 1,02 eV en donde podemos observar que existen solo estados up, en este rango la mayor concentración es por parte de los electrones del átomo de O con un concentración máxima de 9,25 *estados/eV*, en segundo lugar tenemos a los electrones del átomo de Cu con una concentración máxima de aproximadamente 7,28 *estados/eV*, en tercer lugar tenemos a los electrones del átomo de Fe los cuales tienen una concentración máxima de 1,91 *estados/eV* aproximadamente y por último tenemos a los electrones del Bi los cuales tienen una concentración menor a 1,0 *estados/eV*. Entre el rango de de 2,03 eV hasta 2,64 eV existe una mayor concentración de los electrones del átomo de Fe, teniendo una máxima concentración máxima de aproximadamente 48,7 *estados/eV* en los estados up y una concentración máxima de aproximadamente de 54,64 *estados/eV* en los estados down, en segundo lugar encontramos a los electrones del O los cuales tienen un máxima concentración de aproximadamente 4,74 *estados/eV* en los estado up y una concentración máxima de aproximadamente 6,05 *estados/eV* para los estados down, en tercer lugar tenemos a los electrones del Bi los cuales tienen una concentración máxima menor a 4,0 *estados/eV* y por último tenemos a los electrones del Cu los cuales tienen una contribución menor a 0,1 *estados/eV* para ambos estados. Para terminar con la zona de conducción analicemos el rango de energía que va de 2,65 eV hasta 6,12 eV podemos observar que los electrones del Fe tienen una alta contribución entre 2,68 eV hasta 3,74 eV con una concetración de aproximadamente de 15,55 *estados/eV* para los estados up y en cuanto a los estados down la máxima concentración es de aproximadamente 16,67

estados/eV, luego vemos que el Fe decrece hasta llegar a una concentración menor 0,1 *estados/eV*, los electrones del O contribuyen en un segundo plano a lo largo de este rango de energía teniendo una máxima concentración de 7,41 *estados/eV* aproximadamente para los estados up y en cuanto a los estados down la máxima concentración es de 8,36 *estados/eV* aproximadamente, los electrones del Bi tienen una contribución en primer plano en el rango de energía que va de 3,74 eV hasta 6,2 eV con una máxima concentración de 14,7 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados.

En la fig. 4.15(a) observamos la densidad de estados del átomo de Fe en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En esta figura podemos apreciar que los orbitales **d** tienen una mayor contribución, en segundo lugar tenemos a los orbitales **s** y por último tenemos a los orbitales **p**. El orbital **s** tiene una máxima contribución de aproximadamente 0,88 *estados/eV* y 1,07 *estados/eV* para los estados up y down en la zona de valencia y en cuanto a la zona de conducción su máxima concentración es de aproximadamente 0,31 *estados/eV* y 0,32 *estados/eV* para los estados up y down. El orbital **p** tiene una máxima contribución de 0,07 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados en la zona de valencia y en cuanto a la zona de conducción su máxima contribución es menor a 0,01 *estados/eV* para ambos estados. Por último tenemos al orbital **d** quien tiene una máxima concentración de aproximadamente 5,61 *estados/eV* y 6,19 *estados/eV* para los estados up y down en la zona de valencia, en cuanto a la zona de conducción la máxima concentración es de aproximadamente 47,85 *estados/eV* para los estados up y para los estados down es de 53,72 *estados/eV* aproximadamente.

La fig. 4.15(b) presenta la densidad de estados del átomo de Cu en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En esta figura se puede observar que los orbitales **d** tienen una mayor contribución, en segundo lugar tenemos a los orbitales **p** y por último tenemos a los orbitales **s**. En la zona de valencia el orbital **d** tiene una máxima contribución de 0,78 *estados/eV* para los estados up y para los estados down su máxima contribución es de 0,87 *estados/eV* aproximadamente, en cuanto a los orbitales **s** y **p** su contribución es menor a 0,23 *estados/eV*

aproximadamente para los estados up y down. En la zona de conducción el orbital **d** tiene una máxima contribución de 7,1 *estados/eV* aproximadamente para los estados up y en cuanto a los estados down su máxima contribución es de 0,05 *estados/eV* aproximadamente, en cuanto a los orbitales **s** y **p** tienen una contribución máxima por debajo al 0,07 *estados/eV*.

La fig. 4.15(c) presenta la densidad de estados del átomo de O en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En esta figura se puede observar que los orbitales **p** tienen una mayor contribución y en segundo lugar tenemos a los orbitales **s**. En la zona de valencia el orbital **p** tiene una concentración máxima de 41,24 *estados/eV* para los estados up y en relación a los estados down su máxima concentración es de 40,22 *estados/eV* aproximadamente. En cuanto al orbital **s** su concentración máxima es menor a 0,6 *estados/eV*. En la zona de conducción el orbital **p** tiene una concentración máxima de 8,38 *estados/eV* aproximadamente para los estados up y en cuanto a los estados down su máxima concentración es de 7,86 *estados/eV* aproximadamente. En relación a los orbitales **s** su máxima contribución está es menor a 1,68 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados.

La fig. 4.15(d) presenta la densidad de estados del átomo de Bi en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). Aquí podemos observar que los electrones de los orbitales **p** tienen una mayor contribución en el rango de -5.6 eV hasta -1,5 eV con una máxima contribución menor a 3,27 *estados/eV* aproximadamente para ambos estados y en toda la zona de conducción este orbital es el principal contribuyente con una concentración menor a 14,6 *estados/eV*. Los electrones del orbital **s** tienen una mayor contribución entre el rango de -1,5 eV hasta 0,0 eV en la zona de valencia con una máxima contribución de aproximadamente 2,79 *estados/eV* y 2,35 *estados/eV* para los estados up y down respectivamente. Los electrones del orbital **d** contribuyen en tercer plano en toda la figura su máxima contribución es menor 0,2 *estados/eV* en la zona de valencia para ambos estados y en la zona de conducción su contribución máxima es menor 0,1 *estados/eV* para ambos estados.

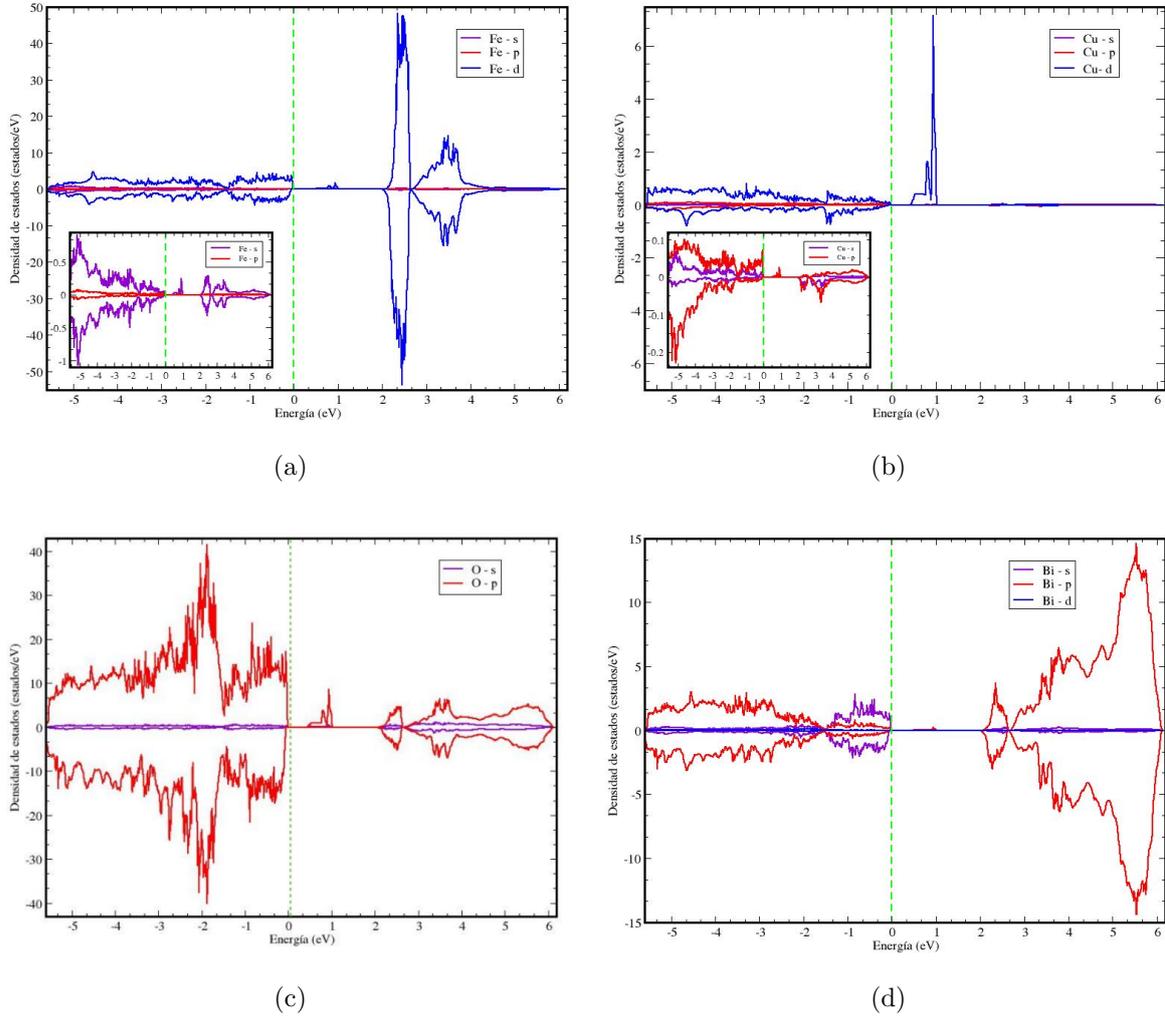


Figura 4.15: (a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe.(b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu.(c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.

4.2.3.3. Bandas de energía

La fig. 4.16 muestra las bandas de energía del BiFeO_3 dopado con Cu que se ha construido tomando en cuenta el siguiente camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien está representada

por una línea verde punteada y corta perpendicularmente el eje vertical en el punto cero. Las bandas de valencia se encuentran debajo de la E_f y las bandas de conducción se encuentran arriba de la E_f . El máximo valor de la banda valencia se encuentra en el punto de simetría Y y en cuanto a la banda de conducción su mínimo valor de energía se encuentra en el punto de simetría Z . El gap de energía para estos de puntos es 0,46 eV. Aquí podemos ver que el gap de energía es pequeña en comparación a los resultados obtenidos en los sistemas puros.

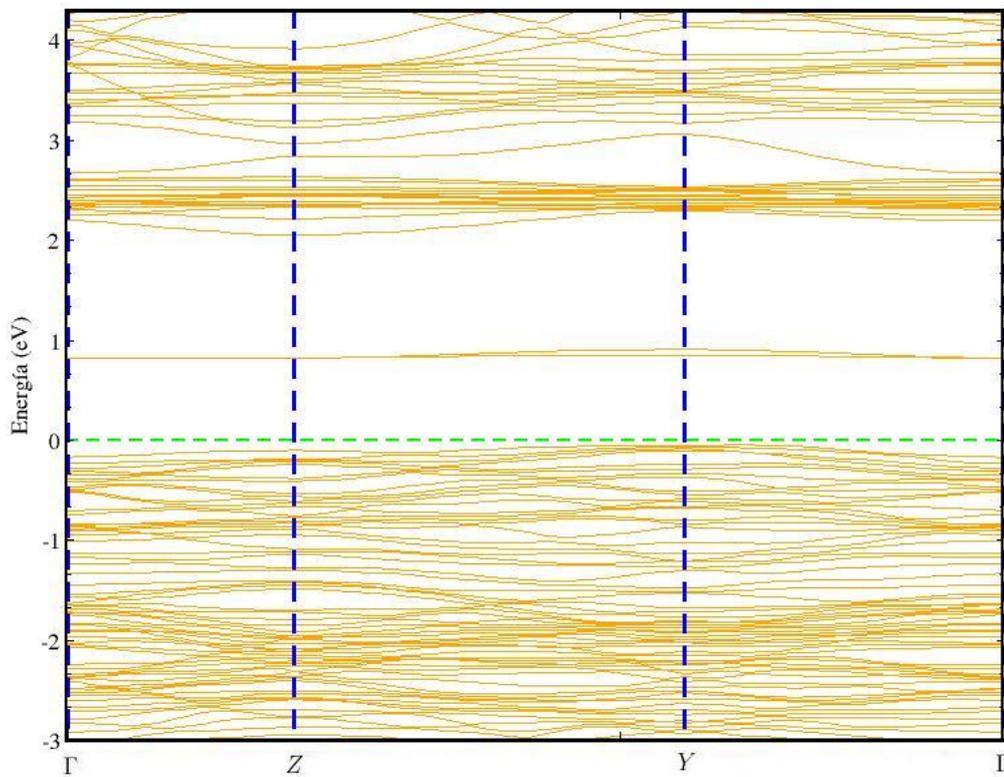


Figura 4.16: Bandas de energía de la supercelda del BiFeO_3 dopado con 8,33% de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$.

4.2.4. Concentración 16,67 %

4.2.4.1. Optimización estructural y energía del estado fundamental

Para esta concentración tomamos la celda convencional hexagonal teniendo en cuenta el ordenamiento AFM-G. Al igual que la concentración anterior cambiamos un átomo de Fe por un átomo de Cu y hacemos este cambio a lo largo del eje “c” teniendo así 6 configuraciones (fig. 4.17). Nuestro objetivo es encontrar la configuración más estable por lo que compararemos las energías fundamentales alcanzadas por cada configuración.

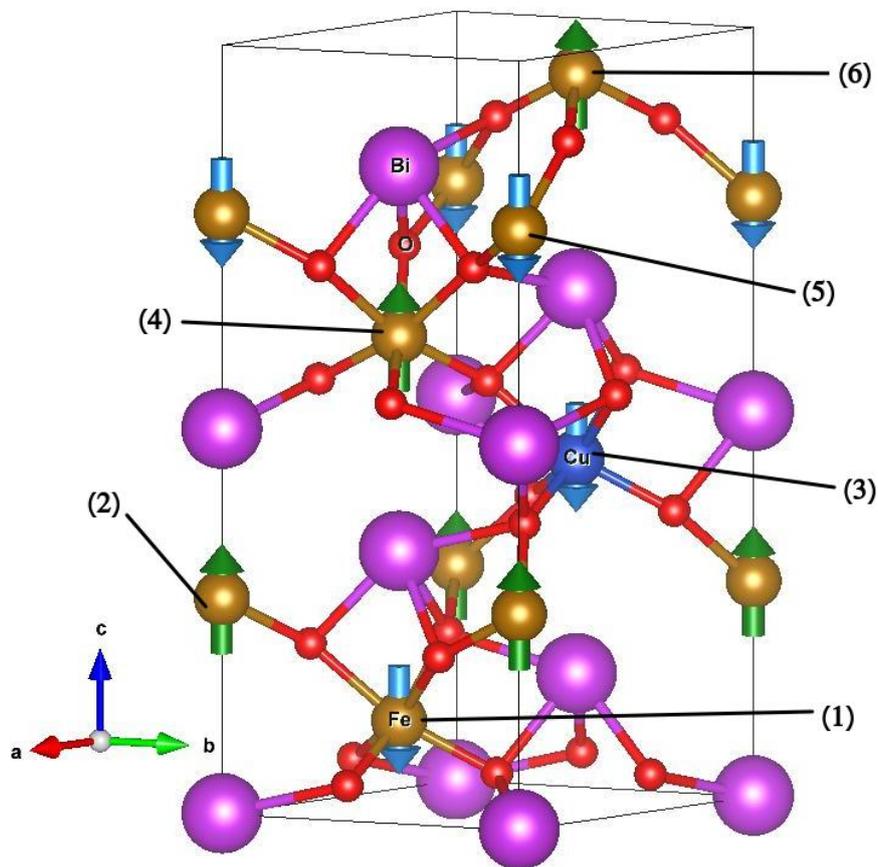


Figura 4.17: Celda convencional hexagonal del BiFeO_3 dopado con 16,67% de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 6 configuraciones.

Configuraciones	Energía fundamental (Ry)
1	-3165,82489250
2	-3165,82489926
3	-3165,82490858
4	-3165,82489047
5	-3165,82490287
6	-3165,82489028

Cuadro 4.6: Energía fundamental alcanzada por las 6 configuraciones de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con una concentración de 16,67% de Cu.

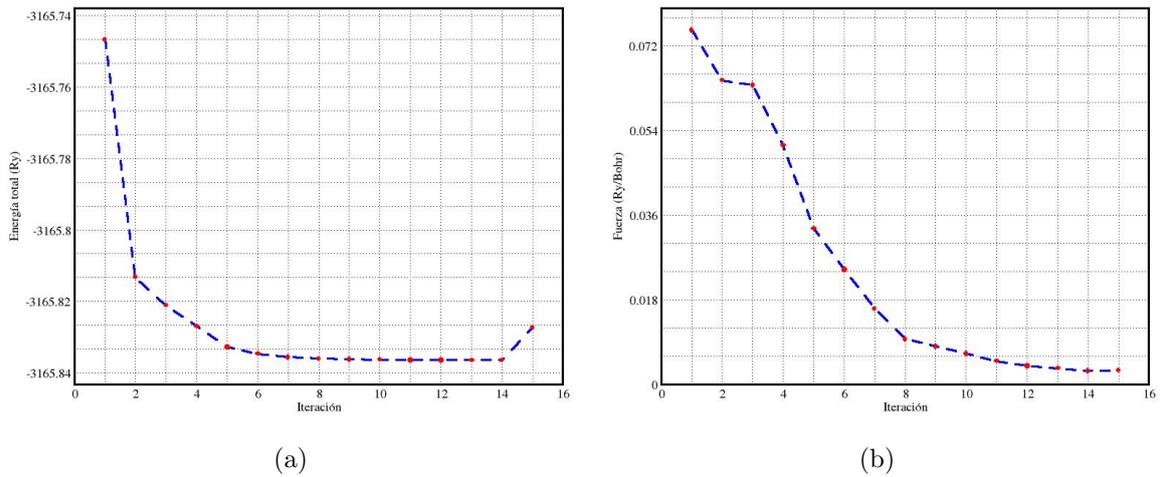


Figura 4.18: (a) Variación de la energía de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 16,67% de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada sobre la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 16,67% de Cu.

Las 6 configuraciones obtenidas para esta concentración serán relajadas estructuralmente con el objetivo de obtener sistemas con parámetros de red y posiciones atómicas más óptimas. Tomamos en cuenta los parámetros de relajación mencionados al inicio de esta sección. Luego de realizar las optimizaciones estructurales realizamos un cálculo de autoconsistencia de las 6 configuraciones con el objetivo de obtener las

energías fundamentales de cada configuración y así determinar que configuración es la más estable. Estas energía fundamentales se muestran en el cuadro 4.6.

Del cuadro 4.6 podemos observar que la tercera configuración es la más estable, por lo que expondremos los resultados obtenidos de la optimización estructural, densidad de estados y bandas de energía de esta configuración.

La fig. 4.18(a) muestra el comportamiento de la energía total al ir variando los parámetros de red y las posiciones atómicas de la tercera configuración. Se puede apreciar que a partir de la séptima iteración la energía empieza a estabilizarse y pasa por 15 iteraciones para alcanzar un sistema estructuralmente óptimo. En la fig. 4.18(b) podemos apreciar como varia la fuerza ejercida sobre nuestro sistema hasta alcanzar la convergencia. Tal como se puede apreciar la fuerza disminuye hasta alcanzar un valor aproximado de $0,0 Ry/Bohr$. El cuadro 4.7 muestra los parámetros de red y el volumen de la celda convencional en su tercera configuración de dopaje.

Parámetros de red		Volumen (\AA^3)
$a_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	
5,5104	13,5241	355,6356

Cuadro 4.7: Parámetros de red y volumen de la celda convencional del BiFeO_3 con una concentración de 16,67% de Cu.

4.2.4.2. Densidad de estados

Las densidad de estados total y de cada átomo de nuestro sistema dopado se muestran en las figuras 4.19 y 4.20 respectivamente en un rango de energía que va desde $-5,3eV$ hasta $6,4eV$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quién es representada por una línea verde punteada. Los estados de valencia y conducción se encuentran al lado izquierdo y derecho de la E_f respectivamente. Los estados up y down se encuentran en la zona positiva y negativa del eje vertical respectivamente. En ambas figuras podemos ver que los estados down están desplazados hacia la izquierda con respecto a los estados up.

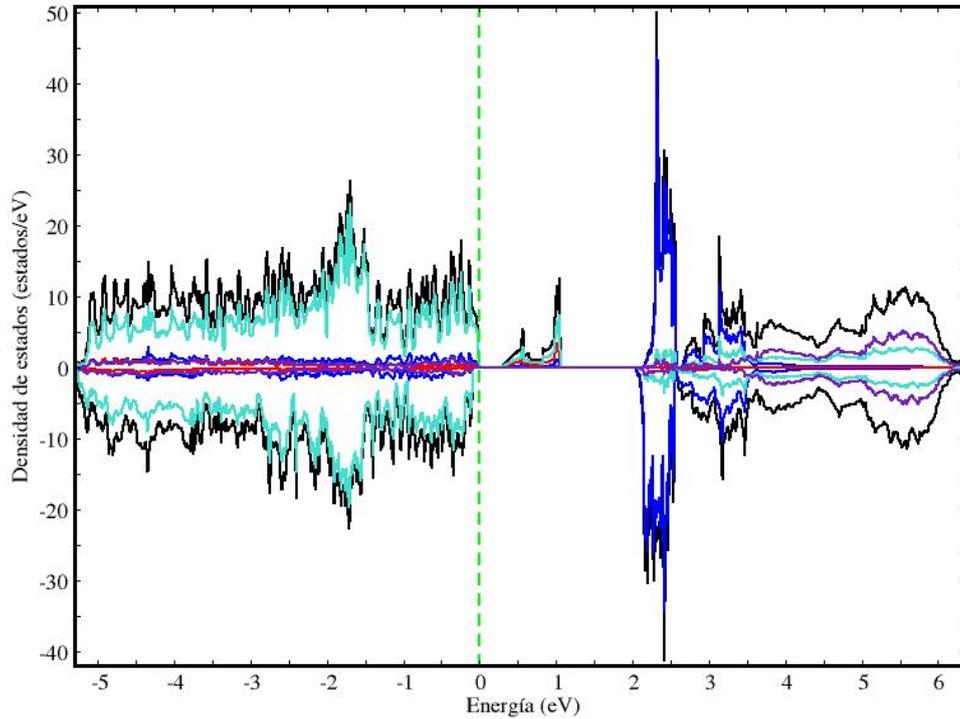


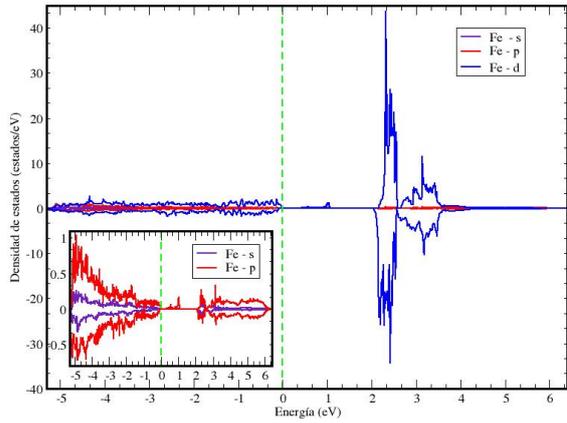
Figura 4.19: Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con 16.67% Cu.

La fig. 4.19 muestra la densidad total y la contribución de cada cada átomo. La línea negra representa la densidad total de todos los átomos del sistema, la línea azul representa la densidad de estados de los átomos de Fe, la línea morada representa la densidad total de los átomos de Bi, la línea turquesa representa la densidad total de los átomos de O y la línea roja representa la densidad total del átomo de Cu. En la imagen se puede observar que no existe simetría en la densidad de estados, ya que existen una mayor cantidad de estados up. En la zona de valencia el O es el principal contribuyente teniendo en los estado up un máximo de 23 *estados/eV* aproximadamente y en los estados down tiene un máximo de 20 *estados/eV* aproximadamente. En un segundo plano tenemos la contribución al átomo de Fe, quien tiene una máxima contribución

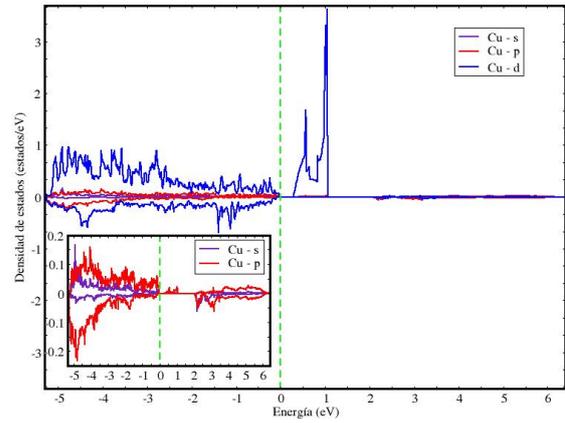
de 2,8 *estados/eV* aproximadamente y en relación a los estados down su contribución máxima es de aproximadamente 1,8 *estados/eV*. En un tercer plano tenemos al átomo de Cu quien tiene una máxima contribución de 1,2 *estados/eV* aproximadamente en los estados up y en relación a los estados down su contribución máxima es de aproximadamente 0,8 *estados/eV*. Por último tenemos a los electrones del átomo de Bi los cuales contribuyen de menor manera en los estados de valencia con concentración máxima de 1,5 *estados/eV* aproximadamente en los estados up y para los estados down su contribución es aproximadamente 1,3 *estados/eV*. En la zona de conducción tenemos tres gaps de energías el primero tiene un valor de 0,32 eV y el segundo tiene un valor de 0,96 eV. Entre las energías 0,32 eV hasta 1,0 eV aproximadamente tenemos la presencia de únicamente estados up, los cuales albergan en mayor proporción a los electrones del átomo de O con una máxima contribución de 7,0 *estados/eV* aproximadamente, en segundo lugar tenemos al átomo de Cu con una máxima contribución de 3,0 *estados/eV*, en tercer lugar tenemos al Fe con una máxima contribución de 1,2 *estados/eV* aproximadamente y por último tenemos a los electrones del Bi quienes contribuyen con una concentración menor a 0,1 *estados/eV*. Luego del segundo gap podemos ver que los estados up y down se separan en dos grupos. El primer grupo de los estados up se ubica en el rango de 2,15 eV a 2,58 eV y el segundo grupo se ubica en el rango de 2,65 eV a 6,4 eV, en cuanto a los estados down el primer grupo se ubica en el rango de 2,02 eV a 2,56 eV y su segundo grupo se ubica en el rango de 2,56 eV a 6,4 eV. En la primera zona de los estados up el Fe es el principal contribuyente con una concentración máxima de 21,0 *estados/eV* aproximadamente y en cuanto a la primera zona de los estados down la concentración máxima es de aproximadamente 15,0 *estados/eV*. Dentro la segunda zona de los estados up el Fe es el principal contribuyente entre el rango de energía que va desde 2,65 eV hasta 3,5 eV aproximadamente una concentración máxima de 16,0 *estados/eV* y en la segunda zona de los estados down entre el rango de energía de 2,56 eV a 3,54 eV el Fe sigue siendo el principal contribuyente con una concentración máxima de 10,0 *estados/eV*. Luego de 3,5 eV y 3,54 eV para los estados up y down respectivamente los electrones del Fe pasan a tercer plano y el que toma el protagonismo es el Bi con una máxima concentración de 5,14 *estados/eV* para ambos estados aproximadamente. Los electrones del O contribuyen en un segundo plano a lo largo de toda la segunda zona de los estados up y down.

La fig. 4.20(a) muestra la densidad de estados del átomo de Fe en relación a sus orbitales **s** (color morado) **p** (color rojo) y **d** (color azul). A lo largo de la figura podemos observar que el orbital **d** es el principal contribuyente teniendo una máxima contribución de $2,60 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y $1,70 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados down en relación a la zona de valencia, en cuanto a la zona de conducción los orbitales **d** tienen una máxima contribución de $43,70 \text{ estados/eV}$ aproximadamente en los estados up y en cuanto a los estados down la máxima contribución es de $34,20 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. Los electrones del orbital **p** son los segundos contribuyentes a lo largo de toda la distribución presentada, en la zona de valencia tenemos un máximo de $1,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y en cuanto a sus estados down su contribución es menor a $0,25 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. En relación a la zona de conducción su máxima contribución es menor a $0,5 \text{ estados/eV}$ para los estados up y para los estados down su máxima contribución es menor de $0,25 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. El tercer contribuyente en esta distribución es del orbital **s**.

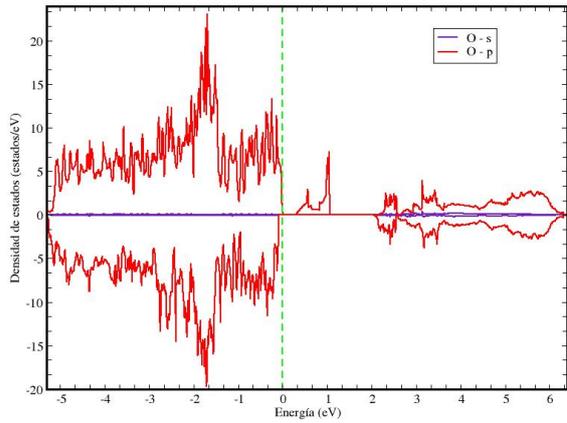
La fig. 4.20(b) muestra la densidad de estados del átomo de Cu en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). A lo largo de toda esta distribución podemos observar que los electrones del orbital **d** es el principal aportante en las zonas de valencia y conducción. En la zona de valencia su máxima contribución es de $1,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente en los estados up, en cambio los estados down tienen una máxima contribución de $0,5 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. En la zona de conducción la máxima contribución de este orbital lo encontramos en el rango de energía que va de $0,32 \text{ eV}$ hasta $1,06 \text{ eV}$ aproximadamente con una concentración de $3,5 \text{ estados/eV}$. Los orbitales **s** y **p** contribuyen de menor manera en toda la distribución. En la zona de valencia sus contribuciones son menor a $0,2 \text{ estados/eV}$ para los estados up y para los estados down se puede visualizar que el mayor contribuyente es el orbital **p** en comparación al orbital **s** con una máxima concentración menor a $0,25 \text{ estados/eV}$. En cuanto a la zona de conducción la máxima contribución de ambos orbitales es de $0,05 \text{ estados/eV}$ aproximadamente.



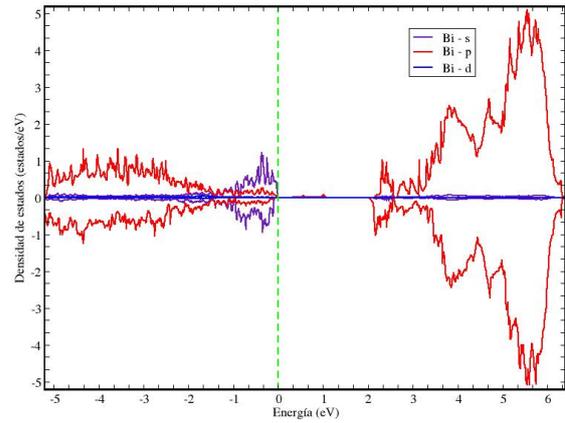
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.20: (a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.

La fig. 4.20(c) muestra la densidad de estados del átomo de O en relación a sus orbitales s (color morado) y p (color rojo). Aquí podemos observar que los orbitales de

p son el principal contribuyente en las zonas de valencia y conducción. En la zona de valencia podemos observar que su máxima contribución es de $25,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y en cuanto a los estados down su máxima contribución es de $20,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. En relación a la zona de conducción su máxima contribución se encuentra en el rango de energía que va de $0,32 \text{ eV}$ hasta $1,06 \text{ eV}$ aproximadamente con un valor de $7,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente.

La fig. 4.20(d) muestra densidad de estados del átomo de Bi en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). El orbital **s** es predominante en la zona de valencia cerca a la energía de Fermi entre el rango de energía de $-1,5 \text{ eV}$ aproximadamente hasta $0,0 \text{ eV}$, teniendo una máxima concentración de $1,22 \text{ estados/eV}$ aproximadamente en los estados up y para los estados down su máxima concentración es de $0,94 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. El orbital **p** es principal aportante en la banda de valencia entre el rango de energía de $-5,3 \text{ eV}$ hasta $-1,5 \text{ eV}$ aproximadamente con una máxima concentración de $1,32 \text{ estados/eV}$ aproximadamente en los estados up y en los estados down la máxima concentración es de $1,25 \text{ estados/eV}$, en cuanto a los estados de conducción es el principal contribuyente con una concentración máxima de $5,0 \text{ estados/eV}$ aproximadamente en los estados up y down. El orbital **d** contribuye en un tercer plano a lo largo de toda la distribución.

4.2.4.3. Bandas de energía

La fig. 4.21 muestra las bandas de energía del BiFeO_3 que se ha construido tomando en cuenta el siguiente camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien está representada por una línea verde punteada y corta perpendicularmente el eje vertical en el punto cero. Las bandas de valencia se encuentran debajo de la E_f y las bandas de conducción se encuentran arriba de la E_f . Entre los puntos de simetría $K \rightarrow \Gamma$ encontramos el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción se encuentra en el punto de simetría M . Entre estos puntos encontramos el gap de energía cuyo es valor es $0,32 \text{ eV}$. Podemos observar que el gap de energía para este sistema dopado es menor en comparación a nuestro primer sistema dopado.

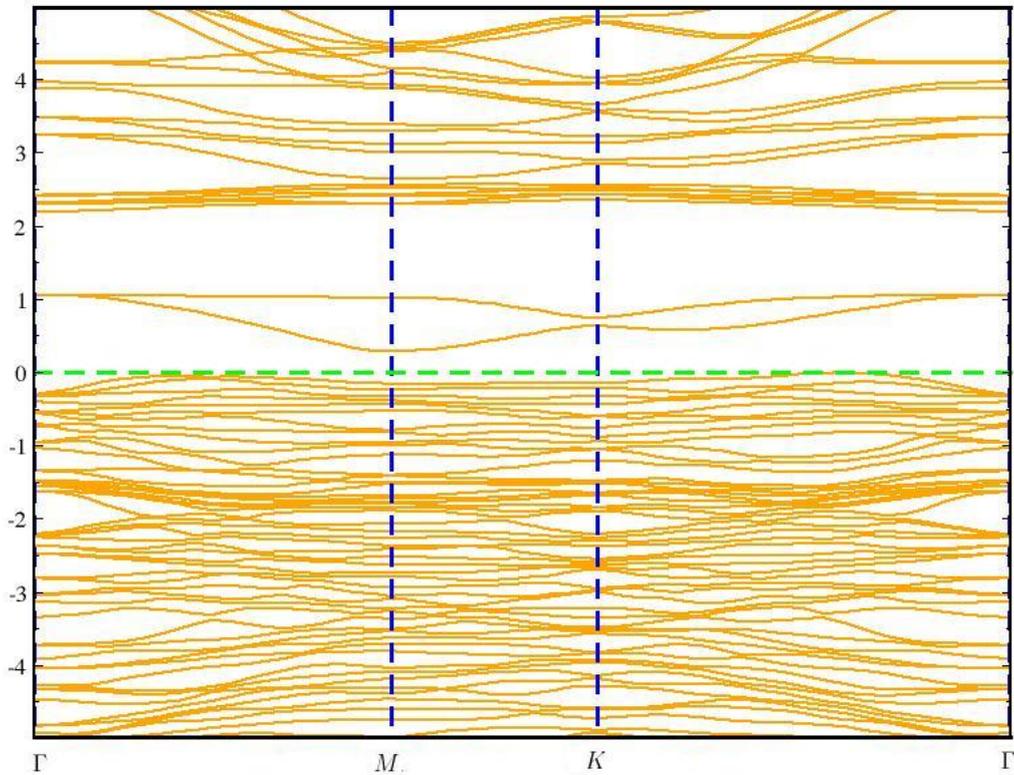


Figura 4.21: Bandas de energía de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con 16,67 % de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$.

4.2.5. Concentración 33,33 %

4.2.5.1. Optimización estructural y energía del estado fundamental

Para esta concentración se toma la celda convencional hexagonal teniendo en cuenta el ordenamiento AFM-G. En esta ocasión tomamos 2 átomos de Fe y los reemplazamos por 2 átomos de Cu, hacemos este cambio a lo largo de todo el “c” teniendo así 15 configuraciones (fig. 4.22). Nuestro objetivo es encontrar la configuración más estable por lo que compararemos las energías fundamentales alcanzadas por cada configuración.

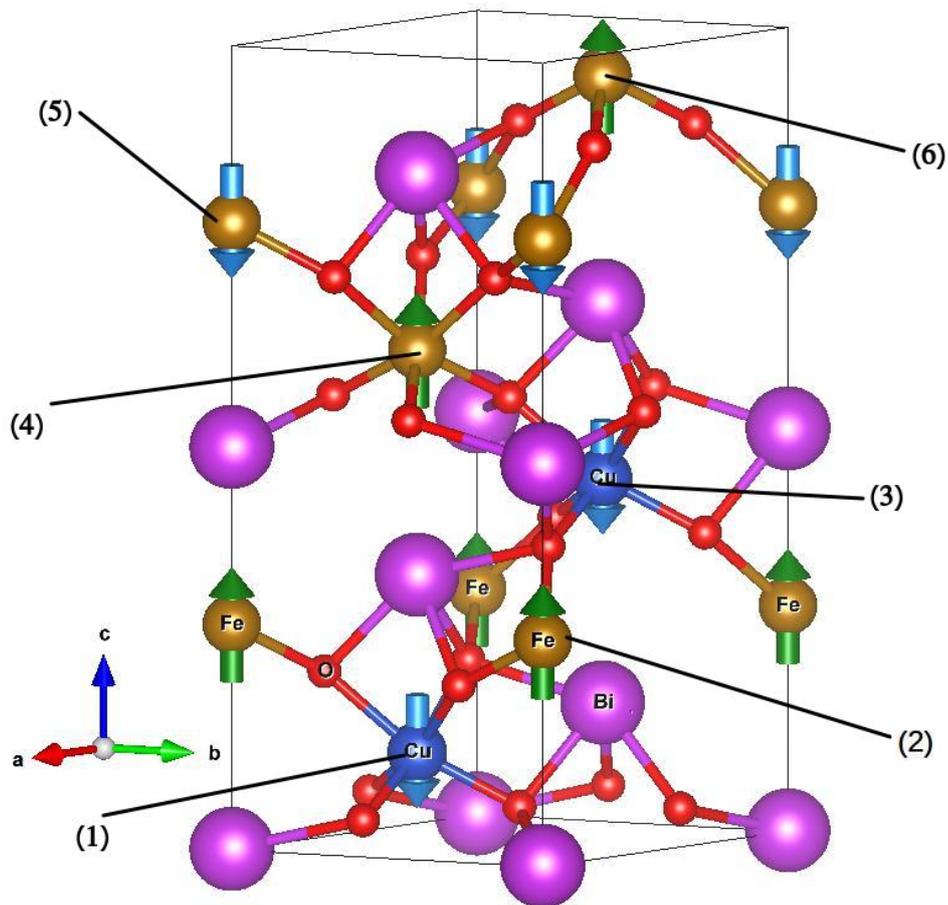


Figura 4.22: Celda convencional hexagonal del BiFeO₃ dopado con 33,33% de Cu, la imagen muestra las posiciones que ocuparía el Cu para las 15 configuraciones.

Las 15 configuraciones fueron relajadas estructuralmente y así obtener un sistema con las posiciones atómicas y parámetros de red más óptimas. Para esta relajación tomamos en cuenta los parámetros de relajación mencionados al principio de este capítulo. Luego de obtener las optimizaciones estructurales de todas las configuraciones pasamos a realizar un cálculo de autoconsistencia con lo cual obtenemos las energías fundamentales de cada configuración y así determinamos el sistema más estable. Las energías fundamentales se exponen en el cuadro 4.8.

Configuracion	Energía fundamental (Ry)
1-2	-3318,88492817
1-3	-3318,89327678
1-4	-3318,89089731
1-5	-3318,89297831
1-6	-3318,88493158
2-3	-3318,88494314
2-4	-3318,89298031
2-5	-3318,89089843
2-6	-3318,89298179
3-4	-3318,88492826
3-5	-3318,89298328
3-6	-3318,89088540
4-5	-3318,88492782
4-6	-3318,89298156
5-6	-3318,88493879

Cuadro 4.8: Energía fundamental alcanzada por las 15 configuraciones de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con una concentración de 33,33 % de Cu.

Del cuadro 4.8 podemos determinar que la configuración 1-3 es la más estable, por lo que expondremos los resultados obtenidos de la optimización estructural, densidad de estados y bandas de energía de esta configuración.

La fig. 4.23 muestra los resultados obtenidos de la relajación estructural de la configuración 1-3. Recuerda que cada punto en esta imagen representa un cálculo de autoconsistencia. La fig. 4.23(a) expone como varía la energía del sistema al ir variando los parámetros estructurales, de esta figura se puede observar que la energía del sistema tiende a estabilizarse a partir de la iteración 8. El último punto es la energía obtenida a partir de los parámetros de red y posiciones atómicas optimizadas. La fig. 4.23(b) muestra como varía la fuerza sobre el sistema al ir cambiando los parámetros de red

y posiciones atómicas. Tal como se puede observar la última iteración muestra que las fuerzas sobre el sistema tiende a cero por lo que último cálculo de autoconsistencia de la fig. 4.23(a) se realiza sin ninguna fuerza externa. El cuadro 4.9 muestra los parámetros de red y el volumen de esta configuración.

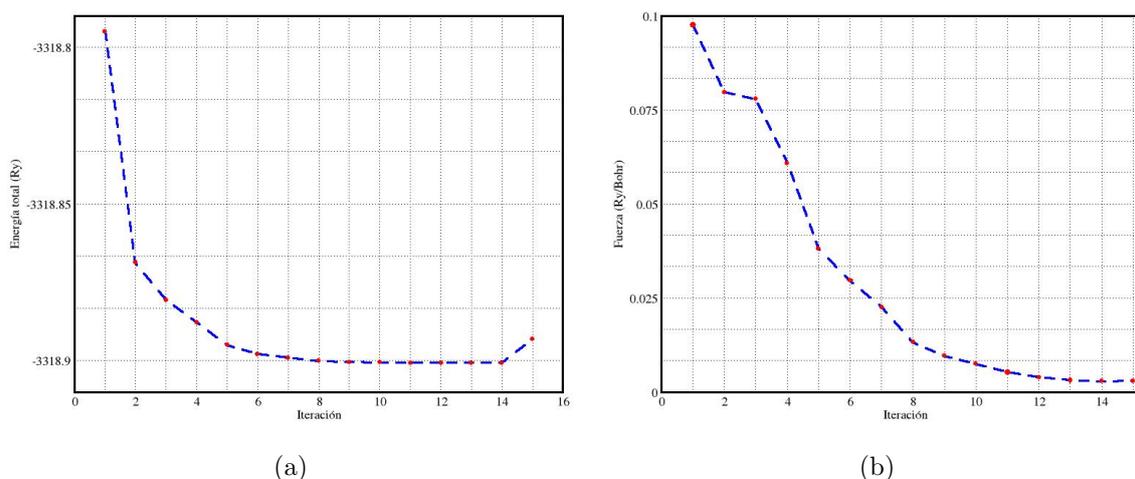


Figura 4.23: (a) Variación de la energía de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 33,33 % de Cu. (b) Variación de la fuerza aplicada sobre la celda convencional del BiFeO_3 dopada con una concentración de 33,33 % de Cu.

Parámetros de red		Volumen(\AA^3)
$a_{\text{hex}}(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	
5,4999	13,4394	352,0627

Cuadro 4.9: Parámetros de red y volumen de la celda convencional del BiFeO_3 con una concentración de 33,33 % de Cu.

4.2.5.2. Densidad de estados

Las densidad de estado total y de cada átomo de nuestro sistema dopado se muestran en las figuras 4.24 y 4.25 respectivamente en un rango de energía que va desde

−5,36 eV hasta 6,22 eV. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien es representada por una línea verde punteada. Los estados de valencia y conducción se encuentran al lado izquierdo y derecho de la E_f respectivamente. Los estados up y down se encuentran en la zona positiva y negativa del eje vertical respectivamente. En ambas figuras podemos ver que los estados down están desplazados hacia la izquierda con respecto a los estados up.

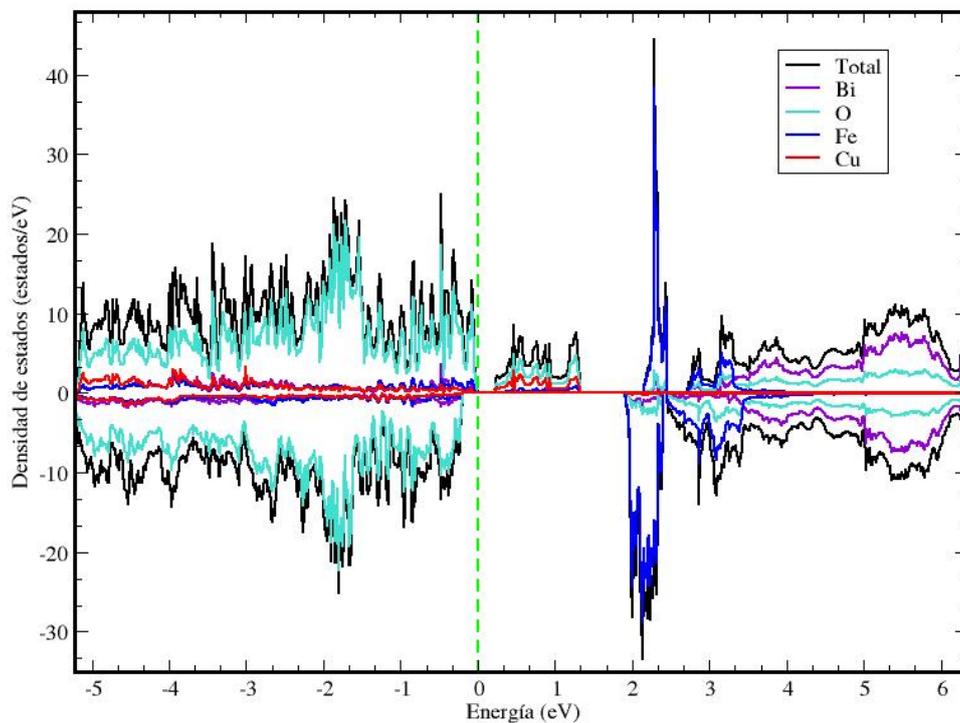


Figura 4.24: Densidad de estados total y de cada uno de los elementos de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con 33,33% Cu.

La fig. 4.24 muestra la densidad de estados total y la contribución de cada átomo. La línea negra representa la densidad total de todos los átomos del sistema, la línea turquesa representa la densidad de estados del átomo de O, la línea morada representa la densidad de estados del átomo de Bi, la línea azul representa la densidad de estados del átomo de Fe y la línea roja representa la densidad de estados del átomo de Cu.

La imagen muestra una falta de simetría en la distribución, ya que existe una mayor cantidad de estados up en comparación con los estados down. Podemos observar que en comparación a la densidad de estados del sistema puro existe una nueva distribución en los estados up. La zona de valencia se extiende desde $-5,23$ eV hasta $0,0$ eV teniendo al O como el principal contribuyente con una concentración máxima de $21,46$ *estados/eV* aproximadamente en los estados up y en los estados down su contribución máxima es de $22,11$ *estados/eV* aproximadamente. En cuanto a los electrones de los otros átomos dentro de la zona de valencia podemos observar que se superponen, teniendo una máxima concentración de $3,94$ *estados/eV* aproximadamente para el Cu, $3,34$ *estados/eV* aproximadamente para el átomo de Bi y $2,86$ *estados/eV* aproximadamente para los átomos de Fe en relación a los estados up, por otro lado las máximas concentraciones de los estados down son de $2,28$ *estados/eV* aproximadamente para el átomo de Cu, $2,64$ *estados/eV* para los átomos de Bi y $2,52$ *estados/eV* para el átomo de Fe. En la zona de conducción tenemos dos gaps de energía, el primero tiene un valor de $0,21$ eV y el segundo tiene un valor $0,57$ eV. Entre el rango de energía de $0,21$ eV hasta $1,32$ eV aproximadamente encontramos que la concentración máxima es por parte del O con una máxima concentración de $5,26$ *estados/eV* aproximadamente, en un segundo plano tenemos a los electrones del átomo de Cu con una máxima concentración de $2,38$ *estados/eV* aproximadamente, en el tercer plano tenemos a los electrones del átomo de Fe con una concentración máxima de $1,07$ *estados/eV* aproximadamente y como último contribuyente tenemos al átomo de Bi con una máxima contribución de $0,22$ *estados/eV*. Luego podemos observar que el nuevo grupo de distribución aparece en el intervalo de energía $1,90$ eV hasta $6,34$ eV. Dentro de este rango los estados up y down se dividen en dos zonas. Los estados up tienen su primera zona entre $2,13$ eV hasta $2,46$ eV y su segunda zona se ubica entre el rango de $2,46$ eV hasta $6,34$ eV, en cuanto a los estados down su primera zona se ubica en el rango de $1,90$ eV hasta $2,42$ eV y su segunda zona se encuentra entre el rango de $2,46$ eV hasta $6,34$ eV. En la primera zona para ambos estados el Fe es el predominante con una concentración de $38,40$ *estados/eV* en los estados up y en relación a los estados down la máxima concentración de Fe es de $28,97$ *estados/eV*. El átomo de O es el segundo contribuyente con una concentración máxima de $3,48$ *estados/eV* aproximadamente en los estados down y en los estados

up la concentración máxima es de $3,69 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. El átomo de Bi contribuye en esta región en un tercer plano con una concentraciones máximas de $1,69 \text{ estados/eV}$ y $1,43 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados down y up respectivamente. La segunda zona para ambos estados el Fe es el máximo contribuyente hasta la energía $3,31 \text{ eV}$ aproximadamente para los estados up y en los estados down es el máximo contribuyente hasta la energía $3,46 \text{ eV}$ aproximadamente. Sus concentraciones máximas son de aproximadamente $5,14 \text{ estados/eV}$ y $8,87 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. El Bi se convierte en el principal contribuyente a partir de la energía $3,46 \text{ eV}$ aproximadamente para los estados down y en relación a los estados up es a partir de la energía $3,31 \text{ eV}$ aproximadamente. Las máximas concentraciones de del Bi en esta nuevas regiones son de aproximadamente $8,25 \text{ estados/eV}$ y $8,51 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. El O tiene una contribución en un segundo plano a lo largo de toda esta nueva región su máxima contribución es de $2,98 \text{ estados/eV}$ en los estados up y en cuanto a los estados down la máxima concentración es de $4,92 \text{ estados/eV}$. Para estas últimas zonas el Cu tiene un contribución muy pequeña.

La fig. 4.25(a) muestra la densidad de estados del átomo de Fe en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). El orbital **d** es el principal contribuyente para la zona de valencia y conducción. En la zona de valencia las máximas concentraciones de este orbital son de aproximadamente $2,34 \text{ estados/eV}$ para los estados up y para los estados down la máxima concentración es de $2,41 \text{ estados/eV}$. En cuanto a la zona de valencia la máximas concentraciones son de aproximadamente $38,16 \text{ estados/eV}$ y $28,95 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. Los electrones del orbital **p** contribuyen en un segundo plano en las zonas de valencia y conducción. En la zona de valencia la máxima concentración es de aproximadamente $1,00 \text{ estados/eV}$ y $0,61 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. En la zona de conducción la máxima concentración es de aproximadamente $0,17 \text{ estados/eV}$ y $0,20 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. Por último tenemos a los orbitales **s**. En la zona de valencia su máxima de concentración es de $0,22 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y para los estados down la máxima concentración

es de $0,27 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. En la zona de conducción tiene una máxima concentración es menor a $0,05 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para ambos estados.

La fig. 4.25(b) muestra la densidad de estados del átomo de Cu en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). El orbital **d** es el principal contribuyente en las zonas de valencia y conducción. En la zona de valencia su máxima concentración es de aproximadamente $3,31 \text{ estados/eV}$ en los estados up y en los estados down su máxima concentración es de $1,14 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. En la zona de conducción su principal aporte esta en los estados up en el intervalo de energía que va de $0,21 \text{ eV}$ hasta $2,14 \text{ eV}$ aproximadamente con una máxima concentración de $2,73 \text{ estados/eV}$. Luego tenemos al orbital **p** quien tiene una máxima concentración de aproximadamente $0,26 \text{ estados/eV}$ en los estados up y en los estados down su máxima concentración es de $0,40 \text{ estados/eV}$ aproximadamente todo estos resultados se encuentran en la zona de valencia. En la zona de conducción la máxima concentración es de aproximadamente $0,05 \text{ estados/eV}$ en los estados up y en los estados down la máxima concentración es de $0,22 \text{ estados/eV}$ aproximadamente. Por último tenemos a los orbitales **s**, los cuales tienen un mayor aporte en la zona de valencia con una máxima concentración de $0,28 \text{ estados/eV}$ y $0,09 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. En la zona de conducción su concentración máxima es menor a $0,08 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down.

La fig. 4.25(c) muestra la densidad de estados del átomo de O en relación a sus orbitales **s** (color morado) y **p** (color rojo). A lo largo de toda la distribución observamos que el orbital **p** es el principal contribuyente. En la zona de valencia su máxima concentración es de aproximadamente $21,33 \text{ estados/eV}$ y $22,18 \text{ estados/eV}$ para los estados up y down respectivamente. En la zona de conducción podemos observar que su mayor aporte se encuentra en el estado up entre el rango de energía de $0,21 \text{ eV}$ hasta $2,14 \text{ eV}$ aproximadamente, con una máxima concentración de $4,88 \text{ estados/eV}$. Por último tenemos a los orbitales **s** quienes tienen una máxima concentración menor a $0,84 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y down en la zona de valencia. En la zona de conducción podemos observar que su máxima concentración es menor a $1,28 \text{ estados/eV}$ aproximadamente para los estados up y down.

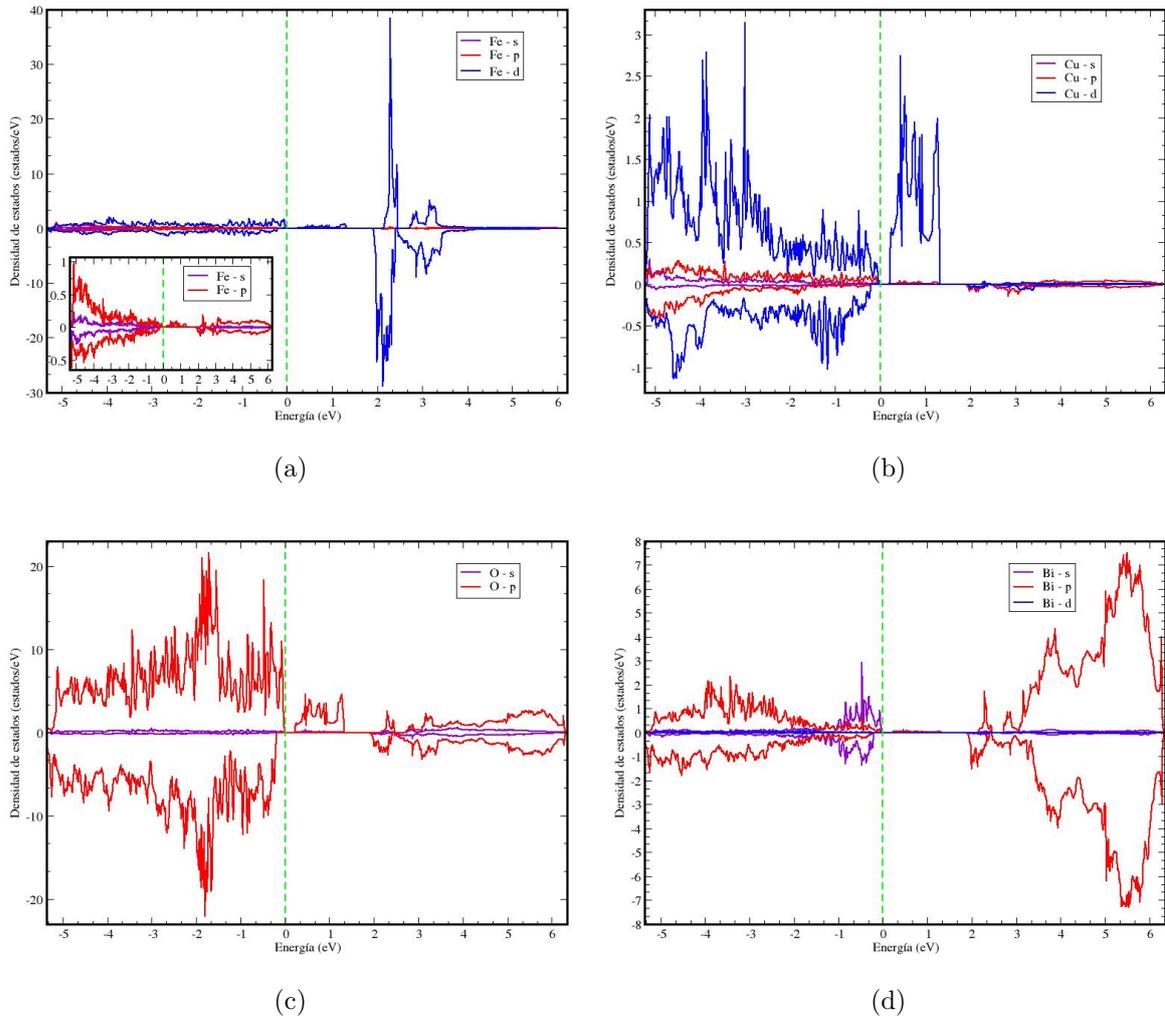


Figura 4.25: (a) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Fe. (b) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales s y p del átomo de O. (d) Densidad de estados de los orbitales s, p y d del átomo de Bi.

La fig. 4.25(d) muestra la densidad de estados del átomo de Bi en relación a sus orbitales **s** (color morado), **p** (color rojo) y **d** (color azul). En la zona de valencia el

orbital **p** es el principal contribuyente hasta al rededor de 1,48 eV con una máxima concentración de 2,32 *estados/eV* aproximadamente para los estados up y en relación a los estados down su máxima concentración es de aproximadamente 1,81 *estados/eV*, luego de 1,48 eV el principal contribuyente es el orbital **s** con una máxima concentración de aproximadamente 2,87 *estados/eV* en los estados up y en los estados down su máxima contribución es de 1,55 *estados/eV* aproximadamente. Por último tenemos a los orbitales **d** quienes contribuyen en un tercer plano a lo largo de toda la zona de valencia con una máxima concentración menor a 0,07 *estados/eV* aproximadamente para los estados up y down. En la zona de conducción vemos que el orbital **p** es el principal contribuyente con una máxima contribución de aproximadamente de 7,44 *estados/eV* para los estados up y en relación a los estados down la máxima concentración es de 7,48 *estados/eV* aproximadamente. Los otros orbitales en la zona de conducción tienen una concentración menor a 0,12 *estados/eV* aproximadamente en los estados up y down.

4.2.5.3. Bandas de energía

La fig. 4.26 muestra las bandas de energía del BiFeO₃ que se ha construido tomando en cuenta el siguiente camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Las energías fueron escaladas al nivel de la energía de Fermi (E_f) quien está representada por una línea verde punteada y corta perpendicularmente el eje vertical en el punto cero. Las bandas de valencia se encuentran debajo de la E_f y las bandas de conducción se encuentran arriba de la E_f . Entre los puntos de simetría $K \rightarrow \Gamma$ encontramos el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción se encuentra en el punto de simetría M . Entre estos puntos encontramos el gap de energía cuyo es valor es 0,21 eV. Con este último gap podemos ver que a medida que aumentamos el dopaje en nuestro sistema el gap de energía disminuye.

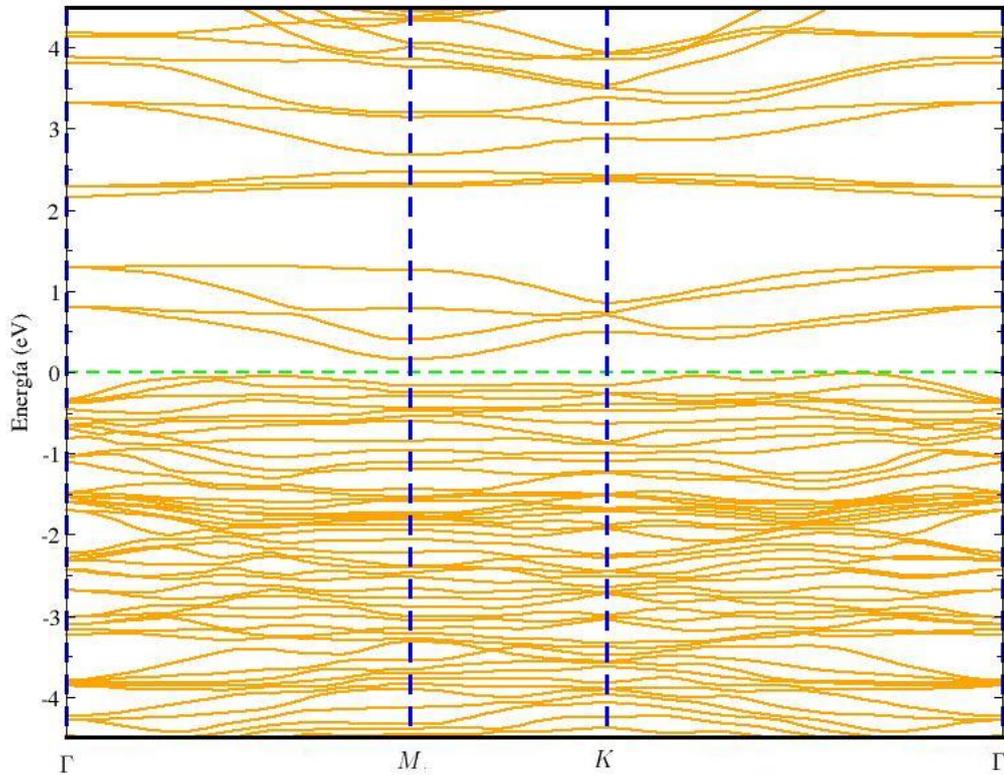


Figura 4.26: Bandas de energía de la celda convencional del BiFeO_3 dopado con 33.33 % de Cu siguiendo el camino de simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$.

4.3. Comparación de los resultados obtenidos

En esta sección se discutirá como el dopaje influye en las características estructurales, magnéticas, ferroeléctricas y electrónicas sobre nuestro material.

4.3.1. Características estructurales

El BiFeO_3 fue estudiado a partir de su celda y supercelda convencional hexagonal, el dopaje consistió en reemplazar átomos de Fe por átomos de Cu. El dopaje fue estudiado en tres concentraciones y en cada concentración los parámetros de la celdas varían.

La figura 4.27 expone los valores que van tomando los parámetros de la base, la altura y el volumen de la supercelda del BiFeO_3 al ir variando la concentración de Cu. En este caso se estudio a la supercelda bajo una concentración de Cu de 8,33 %. La fig. 4.27(a) muestra como varía el parámetro \mathbf{a}_{hex} de la supercelda. Aquí observamos que este parámetro disminuye su valor introducir Cu. La fig. 4.27(b) muestra el comportamiento del parámetro \mathbf{b} quien también disminuye al dopar el sistema. La fig. 4.27(c) muestra el comportamiento de la altura \mathbf{c} de la supercelda el cual disminuye con el dopaje. Por último tenemos al **volumen** de la supercelda, cuyo valor disminuye en presencia del Cu.

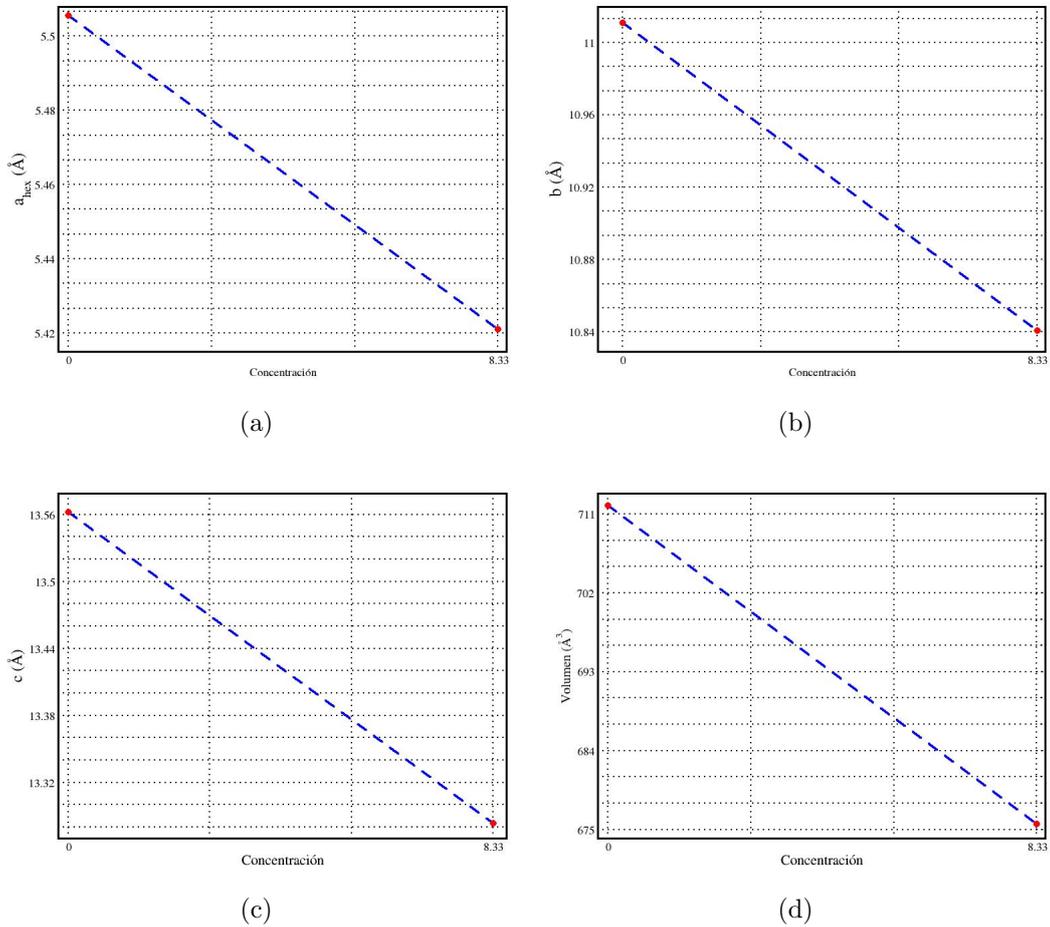


Figura 4.27: (a) Variación del parámetro de red, \mathbf{a}_{hex} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33% de Cu. Variación del parámetro de red, \mathbf{b} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33% de Cu. (c) Variación de la altura, \mathbf{c} , de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33% de Cu. (d) Variación del volumen de la supercelda del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 8,33% de Cu.

La figura 4.28 expone los valores que van tomando los parámetros de la base, la altura y el volumen de la celda convencional hexagonal del BiFeO_3 al ir variando la concentración de Cu. En este caso se estudió a la celda convencional con las concentraciones de 16,67% y 33,33% de Cu. La fig. 4.28(a) muestra como varía el parámetro

a_{hex} de la celda convencional. Aquí observamos que este parámetro disminuye al ir aumentando la concentración de Cu. La fig. 4.28(b) muestra el comportamiento de la altura c de la celda convencional podemos observar que este parámetro disminuye al ir aumentando la concentración de Cu. Por último tenemos la fig. 4.28(c) en donde podemos observar el comportamiento del **volumen** de la celda convencional cuyo valor disminuye en presencia del Cu.

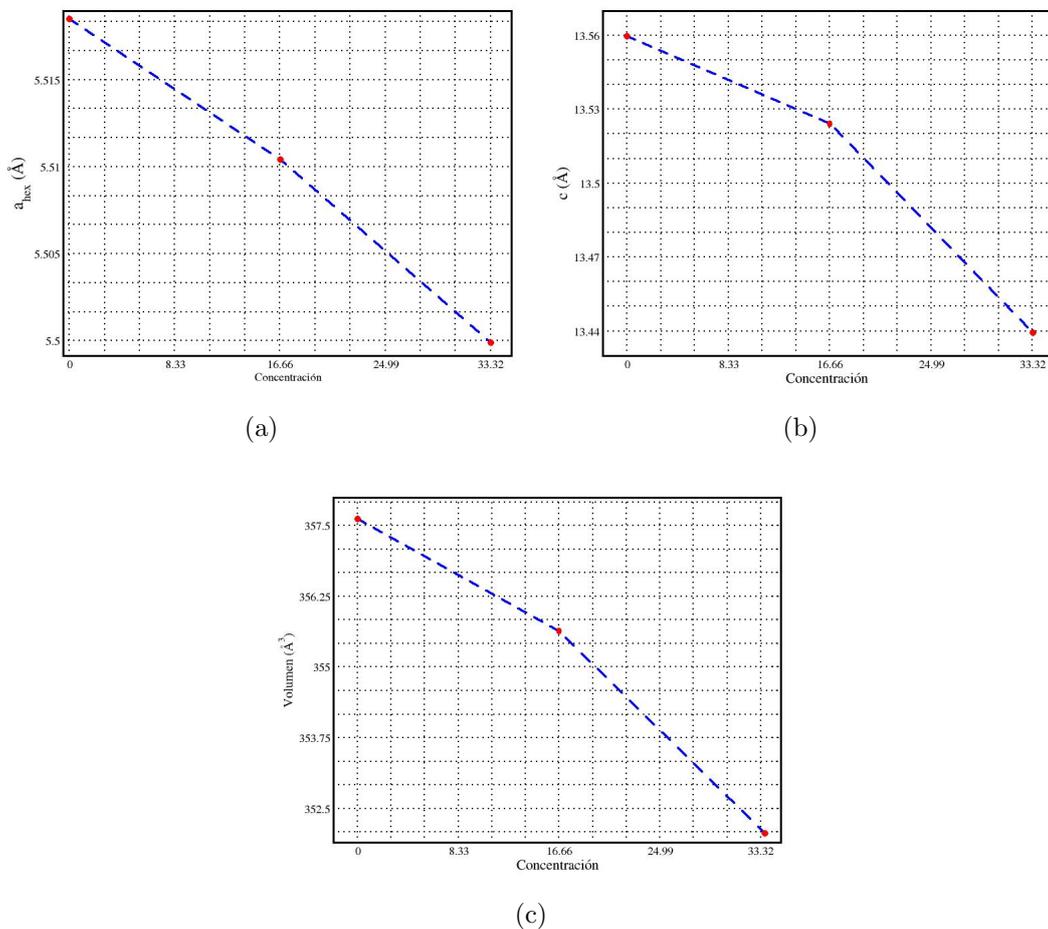


Figura 4.28: (a) Variación del parámetro de red, a_{hex} , de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67% y 33,33% de Cu. (b) Variación de la altura, c , de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67% y 33,33% de Cu. (c) Variación del volumen de la celda convencional del BiFeO_3 al dopar con una concentración de 16,67% y 33,33% de Cu.

De estas dos figuras expuestas se puede deducir que independientemente de la celda a estudiar los parámetros de red y el volumen disminuye a medida que introducimos o aumentamos el Cu. Agrawal y colaboradores [33] reportaron que el BiFeO_3 al doparlo con Cu disminuye sus parámetros de red y su volumen.

Para terminar con el análisis estructural expondremos los desplazamientos centrosimétricos del átomo de Bi al ir variando las concentraciones del átomo de Cu, el desplazamiento fue descrito en el capítulo 2.2. El cuadro 4.10 muestra los valores de estos desplazamientos, aquí se puede observar que al ir aumentando la concentración de Cu el desplazamiento centrosimétrico del Bi aumenta.

	Concentración de Cu (%)	Desplazamiento centrosimétrico (Å)
Supercelda	0,0	0,31700
	8,33	0,32110
Celda convencional	0,0	0,31765
	16,67	0,34175
	33,33	0,35295

Cuadro 4.10: Desplazamientos centrosimétricos del Bi para la supercelda y la celda convencional del BiFeO_3 al ir variando la concentración de Cu.

4.4. Características magnéticas

Los átomos de Fe cumplen un rol muy importante en el comportamiento magnético del BiFeO_3 . Nuestro sistema puro carece de una magnetización espontánea, ya que los momentos magnéticos del Fe tienen un ordenamiento antiferromagnético del tipo G. En las siguientes líneas se expondrá como afecta la magnetización de nuestro sistema al intercambiar átomos de Fe por átomo de Cu teniendo en cuenta el ordenamiento antiferromagnético tipo G de nuestro sistema puro, ya que nuestro objetivo es estudiar al BiFeO_3 sin afectar completamente las propiedades que lo caracterizan.

El cuadro 4.11 expone la variación de la magnetización espontánea de nuestros sistemas y los momentos magnéticos del Fe y del Cu. La magnetización total de la supercelda y celda convencional sin ninguna concentración de Cu es nula. Para el estado puro podemos observar que el Fe tiene un momento magnético igual a $3,7292 \mu_B$ para la supercelda y en cuanto a la celda convencional el momento magnético del Fe es $3,7468 \mu_B$. Los momentos magnéticos calculados son cercanos a los valores encontrados experimentalmente cuyo valor es $3,65 \mu_B$ [34]. Ahora pasaremos a describir las características magnéticas de los sistemas dopados. Primero hablaremos del sistema que tiene una concentración de $8,33\%$ de Cu, el cual posee una magnetización total igual a $3,06 \mu_B$. Para este caso el Fe posee un momento magnético igual a $3,7245 \mu_B$ y en cuanto al Cu su momento magnético es de $-0,6714 \mu_B$. Continuando con nuestra descripción pasamos al sistema que tiene una concentración de $16,67\%$ de Cu del cual podemos decir que tiene una magnetización total igual a $3,03 \mu_B$. En cuanto a los momentos magnéticos del Fe y el Cu para este dopaje son $3,6816 \mu_B$ y $-0,6216 \mu_B$ respectivamente. Por último tenemos al sistema dopado con una concentración de $33,33\%$ de Cu, para este caso la magnetización total es de $6,02 \mu_B$ y los momentos magnéticos del Fe y el Cu son de $3,6671 \mu_B$ y $-0,6133 \mu_B$.

	Concentración de Cu (%)	Magnetización total (μ_B)	Momento magnético del Fe (μ_B)	Momento magnético del Cu (μ_B)
Supercelda	0,0	0,00	3,7292	-
	8,33	3,06	3,7245	-0,6714
Celda convencional	0,0	0,00	3,7468	-
	16,67	3,03	3,6816	-0,6216
	33,33	6,02	3,6671	-0,6133

Cuadro 4.11: Magnetización total, momento magnético del Fe y el momento magnético del Cu para los sistemas puros y dopados.

Como se puede observar la magnetización total de los sistemas dopados son diferentes de cero, lo cual indicaría que nuestro sistema tiene un comportamiento ferromagnético, ya que los átomos de Cu ocupan el lugar del Fe respetando el ordenamiento antiferromagnético tipo G. Por lo tanto la magnetización total es consecuencia de un desvalance en los momentos magnéticos, ya que el Cu tiene un momento magnético menor a los del Fe. Para finalizar describiremos algo muy interesante en relación a la magnetización total. Como se puede observar al dopar nuestros sistemas con Cu la magnetización total de estos aumenta, esto se puede apreciar de mejor manera en nuestro dopado con 33,33% de Cu el cual consiste en introducir dos átomos de Cu. En este caso los dos átomos de Cu tienen sus momentos magnéticos paralelos. Esta mejora en la magnetización espontánea del material al doparla con Cu se puede observar en el trabajo realizado por Rong y colaboradores [37]. Por otro lado podemos observar que este comportamiento también se puede dar con otros dopantes tal como lo expone Sun y colaboradores [36] al dopar a la ferrita de bismuto con *Ni*.

4.5. Características ferroeléctricas

El BiFeO_3 posee propiedades ferroeléctricas debido a la rotación de los octaedros produciendo una polarización eléctrica espontánea en nuestro material. En el artículo [35-36,38] expone que existe una correspondencia entre la distorsión ferroeléctrica y la actividad estereoquímica activa del par solitario del átomo de Bi. Esto es originado por la hibridización de los orbitales **s** y **p** del Bi en la zona de los estados de valencia que se encuentran cerca a la energía de Fermi, por lo que esto se verá reflejado en la densidad de estados. Esta misma actividad estereoquímica se refleja en el desplazamiento del átomo de Bi de su centro. Por otro lado las propiedades ferroeléctricas de los sistemas dopados se deben a las mismas razones del puro y también al efecto de Jahn-Teller de primer orden debido a la presencia del Cu en nuestro material.

La fig. 4.29 muestra la densidad de estados de los orbitales **s** y **p** del Bi para la supercelda pura y dopada con una concentración de 8,33% de Cu en el rango de energía que va desde $-3,0$ eV hasta $3,0$ eV. La fig. 4.29(a) pertenece a la supercelda pura y

la fig. 4.29(b) pertenece a la supercelda dopada. Si enfocamos nuestra atención en la región sombreada que se encuentra entre $-1,32$ eV hasta $0,0$ eV podemos observar que la hibridación de los orbitales **s** y **p** aumentó con el dopaje.

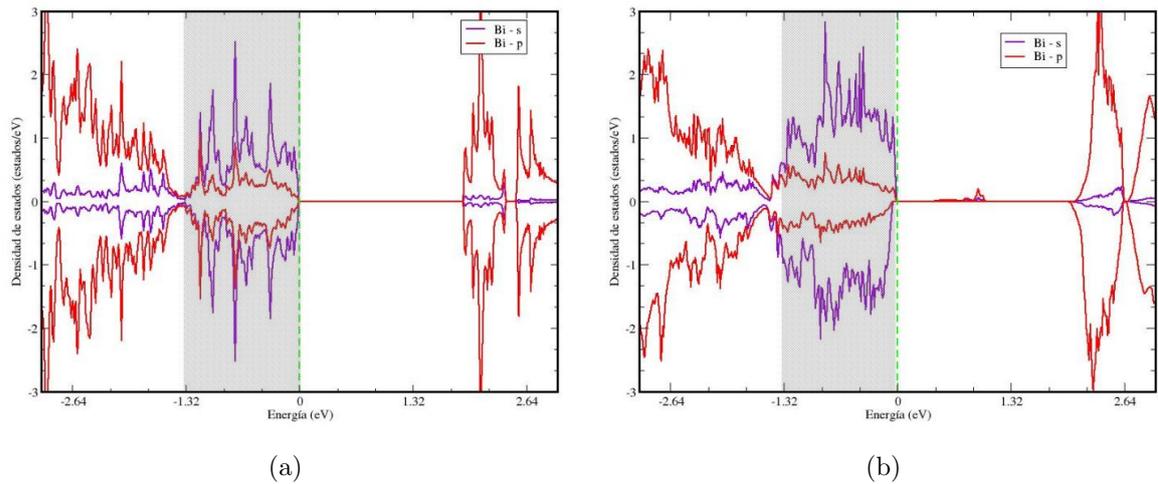
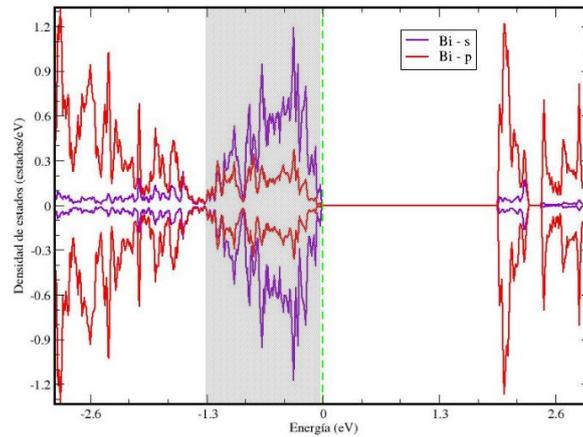


Figura 4.29: (a) Densidad de estados de los orbitales **s** y **p** de la supercelda pura del BiFeO_3 .(b) Densidad de estados de los orbitales **s** y **p** de la supercelda del BiFeO_3 dopada con 8,33% de Cu.

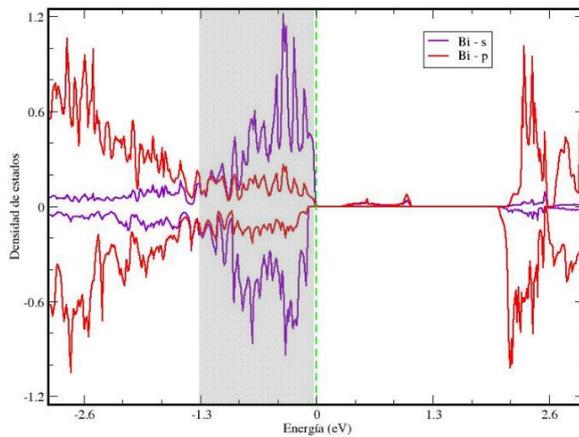
La fig. 4.30 muestra la densidad de estados de los orbitales **s** y **p** del Bi para la celda convencional pura y dopada con una concentraciones de Cu ya establecidas anteriormente. Al igual que la descripción anterior enfocamos nuestra atención en la región sombreada la cual se encuentra entre $-1,3$ eV y $0,0$ eV. Tal como se puede observar la hibridación de los orbitales **s** y **p** aumenta a medida que aumentamos la concentración de Cu.

De estas dos figuras podemos deducir que en la zona de valencia cerca a la energía de fermi la hibridación de los orbitales **s** y **p** aumenta a medida que incrementamos la concentración del Cu. De acuerdo a este análisis se espera que la distorsión de los poliedros en el BiFeO_3 aumente, esto se puede apreciar en el desplazamiento centrocimétrico del Bi lo cual se expone en el cuadro 4.12. De todo lo expuesto se

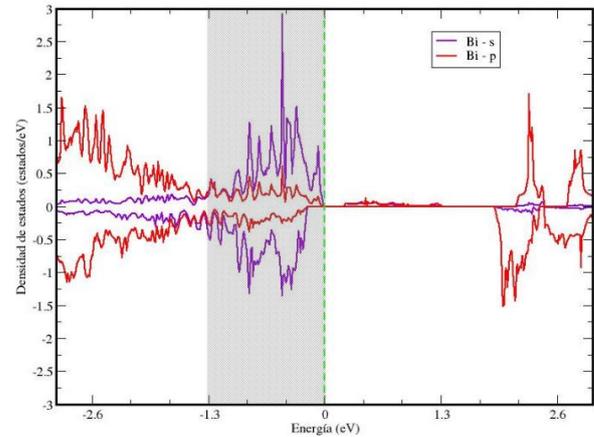
puede inferir que la polarización eléctrica de nuestro material aumenta a medida que aumentamos la concentración del Cu mejorando así su comportamiento ferroléctrico. Sun [36] y Sui [38] reportaron el mismo comportamiento usando como dopaje al *Ni* y al *Co* respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.30: (a) Densidad de estados de los orbitales **s** y **p** de la celda convencional pura del BiFeO_3 . (b) Densidad de estados de los orbitales **s** y **p** de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con 16,67% de Cu. (c) Densidad de estados de los orbitales **s** y **p** de la celda convencional del BiFeO_3 dopada con 33,33% de Cu.

4.6. Características electrónicas

En esta sección expondremos el cambio en el gap de energía del BiFeO_3 al doparlo con Cu. El cuadro muestra los gaps de energía del sistema puro y de los sistemas dopados para la supercelda y celda convencional los cuales están expuestos en el cuadro 4.12. Para los sistema sin dopar el primer gap de energía es conocido como gap principal y para las celdas dopadas el primer gap se denomina gap óptico.

El primer gap de energía de la supercelda pura es de 1,9232 eV y en cuanto a la supercelda dopada el primer gap es de 0,46 eV. Para la celda convencional pura el primer gap tiene un valor de 1,9796 eV y para las celdas convencionales dopadas con una concentración de 16,67% y 33,33% Cu los gaps tienen un valor de 0,32 eV y 0,21 eV respectivamente.

Estos resultados indican que bajo las concentraciones de dopaje establecidas en nuestro presente trabajo el gap de energía del BiFeO_3 disminuye. Este comportamiento fue reportado en los artículos [37] y [39] donde el dopante fue el átomo de Cu.

	Concentracion de Cu (%)	Primer gap (eV)	Segundo gap (eV)
Supercelda	0,0	1,9232	-
	8,33	0,46	1,04
Celda convencional	0,0	1,9796	0,13
	16,67	0,32	0,81
	33,33	0,21	0,57

Cuadro 4.12: Gaps de energía del BiFeO_3 puro y dopado con Cu.

Conclusiones

Usamos la teoría funcional de densidad para estudiar el efecto que causa el Cu en el BiFeO. De la primera parte de nuestra investigación se puede observar que el BiFeO₃ tiene un comportamiento antiferromagnético tipo G, posee un gap de energía de 1,9232 eV en concordancia con los trabajos [33], [37] y [40]. Su magnetización espontánea es nula. De los sistemas dopados se puede observar que en presencia del Cu el BiFeO₃ mejora su magnetización espontánea, ya que este busca reemplazar los átomos de Fe que poseen un vector de momento magnético paralelo, esto lo podemos ver en el trabajo de Rong [37] quien al dopar con Cu observó un cambio en el magnetismo del material. Esta mejora se debe a que los momentos magnéticos del Cu son menores a los Fe en relación a sus magnitudes por lo que en el sistema se exhibe un ordenamiento ferrimagnético. De la densidad de estados se concluye que existe una mejora en la polarización eléctrica espontánea del BiFeO₃, ya que la hibridización de los orbitales **s** y **p** en la zona de valencia cerca a la energía de fermi aumenta a medida que incrementamos la concentración de Cu. Otro resultado que expone esta mejora en la polarización espontánea se puede observar el desplazamiento centrocimétrico del *Bi* el cual aumenta a medida que aumentamos el átomo de Cu, en comparación a este resultado tenemos lo expuesto por Sui [38], quien usó al *Co* como dopante y vió este desplazamiento en la estructura del material. En relación a los parámetros de red y el volumen del BiFeO₃ disminuyen a medida que aumentamos el Cu esto fue reportado por Agrawal [33]. Los sistemas dopados tienen un gap de energía principal menor al gap de energía principal del sistema puro, ya que aparecen estados intermedios en las zonas de valencia y conducción original. La aparición de estados intermedios también fueron reportados por Ron[36]. Cabe señalar que un cambio en el comportamiento magnético

del BiFeO_3 conlleva a un cambio en su comportamiento ferroeléctrico, ya que este es un material magnetoelectrónico.

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo fomenta el inicio de futuras investigaciones en las cuales se puede acompañar al Cu con otros elementos como dopantes y así mejorar sus propiedades del material. También podemos introducir nuevos parámetros como la temperatura en nuestro sistema con el objetivo de estudiar sus propiedades electrónicas y magnéticas en otras fases.

Bibliografía

- [1] Peplow, M. The Perovskite revolution [News]. *Spectrum, IEEE*, 2014, 51, 16-17.
- [2] Tilley, R. J. D. Perovskites: Structure-Property Relationships *PAPER BACK SHOP UK IMPORT*, 2016
- [3] Borowski, M. Perovskites : structure, properties, and uses. *Nova Science Publishers, Inc*, 2010.
- [4] Park, J.-G.; Le, M. D.; Jeong, J. & Lee, S. Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing*, 2014, 26, 433202.
- [5] Spaldin, N. A. Multiferroics: Past, present, and future. *MRS Bulletin, Cambridge University Press (CUP)*, 2017, 42, 385-390.
- [6] Spaldin, N. A.; Cheong, S.-W. & Ramesh, R. Multiferroics: Past, present, and future. *Physics Today, AIP Publishing*, 2010, 63, 38-43.
- [7] Picozzi, S. & Ederer, C. First principles studies of multiferroic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing*, 2009, 21, 303201.
- [8] Bibes, M. & Barthélémy, A. Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials, Springer Science and Business Media LLC*, 2008, 7, 425-426.
- [9] Gajek, M.; Bibes, M.; Fusil, S.; Bouzehouane, K.; Fontcuberta, J.; Barthélémy, A. & Fert, A. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials, Springer Science and Business Media LLC*, 2007, 6, 296-302.

- [10] Scott, J. F. Multiferroic memories. *Nature Materials, Springer Science and Business Media LLC*, 2007, 6, 256-257.
- [11] Chu, Y.-H.; Martin, L. W.; Holcomb, M. B. & Ramesh, R. Controlling magnetism with multiferroics. *Materials Today, Elsevier BV*, 2007, 10, 16-23.
- [12] Zhao, T.; Scholl, A.; Zavaliche, F.; Lee, K.; Holcomb, M.; Doran, A.; Cruz, M.; Chu, Y.; Ederer, C.; Spaldin, N.; Das, R.; Kim, D.; Baek, S.-H.; Eom, C.-B. & Ramesh, R. Electric Control of Antiferromagnetic Domains in Multiferroic BiFeO₃ Films at Room Temperature. *Nature materials*, 2006, 5, 823-9
- [13] Catalan, G. & Scott, J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials, Wiley*, 2009, 21, 2463-2485.
- [14] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 21 395502 (2009);
- [15] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 29 465901 (2017);
- [16] Cococcioni, M. & de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B, American Physical Society*, 2005, 71, 035105.
- [17] Springborg, M. Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids. *WILEY*, 2000.
- [18] Grosso, G. Solid state physics. *Academic Press*, 2000.
- [19] Martínez, J. Física del estado sólido. *Universidad de Extremadura*, 2012.
- [20] Lee, J. G. Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition. *CRC PR INC*, 2016.
- [21] Parr, R. Density-functional theory of atoms and molecules. *Oxford University Press Clarendon Press*, 1989.
- [22] David Sholl, J. A. S. Density Functional Theory: A Practical Introduction. *WILEY*, 2009.

- [23] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review, American Physical Society (APS)*, 1964, 136, B864-B871.
- [24] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review, American Physical Society (APS)*, 1965, 140, A1133-A1138.
- [25] Cyrot, M. The Hubbard hamiltonian. *Physica BmathplusC, Elsevier BV*, 1977, 91, 141-150.
- [26] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [27] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [28] Saucedo, J. A. Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *Revista de la Escuela de Física, Latin America Journals Online*, 2019, 2, 11-37.
- [29] Wang, J. Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications. *CRC Press*, 2016.
- [30] Hill, N. A. & Filippetti, A. Why are there any magnetic ferroelectrics?. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier BV*, **2002**, 242-245, 976-979.
- [31] Eerenstein, W.; Mathur, N. D. & Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *ChemInform, Wiley*, **2006**, 37.
- [32] Kubel, F. & Schmid, H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, International Union of Crystallography (IUCr)*, **1990**, 46, 698-702.
- [33] Agrawal, S.; Jawad, A.; Ashraf, S. S. Z. & Naqvi, A. H. Structural, Optical, Dielectric and Magnetic Properties of Cu Doped BiFeO₃ Nanoparticles Synthesized by Sol Gel Method. *Materials Focus, American Scientific Publishers*, **2014**, 3, 60-66.
- [34] Hermet, P.; Goffinet, M.; Kreisel, J. & Ghosez, P. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B, American Physical Society (APS)*, **2007**, 75.

- [35] Seshadri, R. & Hill, N. Visualizing the Role of Bi 6s Lone Pairs in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO₃. *Chemistry of Materials - CHEM MATER*, **2001**, 13.
- [36] Sun, Y.; Sun, Z.; Wei, R.; Huang, Y.; Wang, L.; Leng, J.; Xiang, P. & Lan, M. First principles study of the magnetic properties and charge transfer of Ni-doped BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier BV*, **2018**, 449, 10-16.
- [37] Rong, Q.-Y.; Xiao, W.-Z.; Xiao, G.; Hu, A.-M. & Wang, L.-L. Magnetic properties in BiFeO₃ doped with Cu and Zn first-principles investigation. *Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV*, **2016**, 674, 463-469.
- [38] Sui, Y.; Xin, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Wang, Y.; Wang, X.; Liu, Z.; Li, B. & Liu, X. Enhancement of multiferroic in BiFeO₃ by Co doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, 645, 78-84.
- [39] Al Fauzan, M.; ishii , f. & saito , m. Multiferroic BiFeO₃ for Photovoltaic Applications : A First-principles Study. **2015**.
- [40] Nagata, S. Cálculos de Estructura Electrónica en Perovskitas *BiFeO₃* y *YCrO₃*, 2019, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería.

Apéndice A

Archivos de entrada de Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO hace uso de diversos archivos para realizar los cálculos. A continuación expondremos los archivos que fueron utilizados para obtener la energía fundamental, densidad de estados y bandas de energía del BiFeO_3 dopado con 16,67% de Cu.

A.1. Archivo de entrada para optimizar los parámetros de red y posiciones atómicas

Para realizar una optimización de los parámetros de red y las posiciones atómicas de un sistema se debe crear un archivo de entrada con el nombre **BiFeOCu.opt.in** quién en su interior debe contener las siguientes líneas.

```
1 &CONTROL
2   calculation      = "vc-relax"
3   forc_conv_thr    =  1.00000e-03
4   max_seconds      =  1.29600e+07
5   nstep            =  100
6   outdir           =  "./"
7   prefix           =  "BiFeCu0"
```

```

8     pseudo_dir      = "./"
9     restart_mode    = "from_scratch"
10    tstress          = .TRUE.
11    wf_collect       = .TRUE.
12    wfcdir           = "./"
13 /
14 &SYSTEM
15     a                = 5.63712e+00
16     c                = 1.41170e+01
17     degauss         = 2.00000e-02
18     ecutrho         = 4.00000e+02
19     ecutwfc         = 5.00000e+01
20     hubbard_u(1)    = 4.90000e+00
21     hubbard_u(2)    = 4.90000e+00
22     hubbard_u(3)    = 1.02000e+01
23     ibrav           = 4
24     lda_plus_u      = .TRUE.
25     nat             = 30
26     nspin           = 2
27     ntyp            = 5
28     occupations     = "smearing"
29     smearing        = "gaussian"
30     starting_magnetization(1) = 8.00000e-01
31     starting_magnetization(2) = -8.00000e-01
32     starting_magnetization(3) = -8.00000e-01
33 /
34 &ELECTRONS
35     conv_thr         = 1.00000e-06
36     electron_maxstep = 200
37     mixing_beta      = 4.00000e-01
38     startingpot      = "atomic"
39     startingwfc      = "atomic+random"
40 /
41 &IONS
42     ion_dynamics     = "bfgs"
43 /
44 &CELL
45     cell_dofree      = "all"

```

```

46     cell_dynamics = "bfgs"
47     press          = 0.00000e+00
48     press_conv_thr = 5.00000e-01
49 /
50 K_POINTS {automatic}
51   5 5 5 0 0 0
52 ATOMIC_SPECIES
53 Fe1    55.84500  fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
54 Fe2    55.84500  fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
55 Cu     63.54600  cu_lda_v1.2.uspp.F.UPF
56 Bi    208.98038  Bi.pz-dn-rrkjus_psl.1.1.0.0.UPF
57 O      15.99940  o_lda_v1.2.uspp.F.UPF
58 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
59 Fe1     0.000000  0.000000  3.963217
60 Fe2     2.818563  1.627295  1.610381
61 Fe1     2.818563  1.627295  8.668874
62 Cu     -0.000003  3.254595  6.316053
63 Fe1    -0.000003  3.254595  13.374546
64 Fe2     0.000000  0.000000  11.021710
65 Bi    -0.000003  3.254595  2.381818
66 Bi     0.000000  0.000000  0.028996
67 Bi     0.000000  0.000000  7.087489
68 Bi     2.818563  1.627295  4.734654
69 Bi     2.818563  1.627295  11.793147
70 Bi    -0.000003  3.254595  9.440311
71 O      1.270700  1.228464  3.040827
72 O      3.937889  0.486226  3.040827
73 O      3.247091  3.167199  3.040827
74 O     -1.119329  2.113526  0.687991
75 O     -0.428528  4.794494  0.687991
76 O      1.547857  2.855759  0.687991
77 O     -1.547857  2.855759  7.746485
78 O      1.119329  2.113526  7.746485
79 O      0.428528  4.794494  7.746485
80 O      1.699228  3.740821  5.393663
81 O     -0.428528  1.539904  5.393663
82 O     -1.270700  4.483054  5.393663
83 O      1.270700  4.483054  12.452156

```

```

84 0      -1.699228    3.740821   12.452156
85 0       0.428528    1.539904   12.452156
86 0       1.699231    0.486226   10.099320
87 0       2.390029    3.167199   10.099320
88 0       4.366421    1.228464   10.099320

```

Luego de haber creado el archivo de entrada pasamos a ejecutarlo con el programa **pw.x** de la siguiente manera.

```

1 pw.x <BiFe0Cu.opt.in> <BiFe0Cu.opt.out>

```

A.2. Archivo de entrada para obtener la energía fundamental

Luego de realizar el cálculo de optimización pasamos a crear un archivo para obtener la energía fundamental de nuestro sistema. Este nuevo archivo lleva el nombre de **BiFeCuO.scf.in** y tiene el siguiente formato.

```

1 &CONTROL
2   calculation      = "scf"
3   forc_conv_thr    =  1.00000e-03
4   max_seconds      =  1.29600e+07
5   nstep            =  100
6   outdir           =  "./"
7   pseudo_dir       =  "./"
8   restart_mode     =  "from_scratch"
9   verbosity        =  "high"
10  prefix = "BiFeCu0"
11 /
12 &SYSTEM
13  ibrav              =  4
14   nat               =  30
15   a                  =  5.513315715
16   c                  =  13.514666964

```

```

17   ecutwfc      = 50.0
18   ecutrho      = 400.0
19   nspin        = 2
20   ntyp         = 5
21   occupations  = "fixed"
22   degauss      = 0.02
23   tot_magnetization = 3.0
24   lda_plus_u   = .TRUE.
25   hubbard_u(1) = 4.9
26   hubbard_u(2) = 4.9
27   hubbard_u(3) = 10.2
28   nbnd         = 179
29 /
30 &ELECTRONS
31   conv_thr      = 1.00000e-06
32   electron_maxstep = 200
33   mixing_beta   = 4.00000e-01
34   startingpot   = "atomic"
35   startingwfc   = "atomic+random"
36 /
37 K_POINTS {automatic}
38   5 5 5 0 0 0
39 ATOMIC_SPECIES
40 Fe1  55.84500  fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
41 Fe2  55.84500  fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
42 Cu   63.54600  cu_lda_v1.2.uspp.F.UPF
43 Bi   208.98038  Bi.pz-dn-rrkjus_psl.1.1.0.0.UPF
44 O    15.99940  o_lda_v1.2.uspp.F.UPF
45 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
46 Fe1   -0.000000000  -0.000000000   3.806026391
47 Fe2    2.756660582   1.591555690   1.554439618
48 Fe1    2.756660582   1.591555690   8.314005016
49 Cu     -0.000002934   3.183116271   6.084721797
50 Fe1     -0.000002934   3.183116271  12.815144903
51 Fe2     -0.000000000  -0.000000000  10.550916750
52 Bi     -0.000002934   3.183116271   2.389423398
53 Bi     -0.000000000   0.000000000   0.114319373
54 Bi     -0.000000000   0.000000000   6.825505171

```

55	Bi	2.756660582	1.591555690	4.655954301
56	Bi	2.756660582	1.591555690	11.376964710
57	Bi	-0.000002934	3.183116271	9.065802405
58	O	1.245181398	1.190047058	2.890977952
59	O	3.860113644	0.483334724	2.890977952
60	O	3.164677901	3.101289202	2.890977952
61	O	-1.098412502	2.077788007	0.637858516
62	O	-0.408033913	4.687030747	0.637858516
63	O	1.506446415	2.784524191	0.637858516
64	O	-1.512846264	2.736661250	7.374766601
65	O	1.143062950	2.096177046	7.374766601
66	O	0.369783314	4.716504650	7.374766601
67	O	1.670778314	3.683731790	5.118042022
68	O	-0.401841511	1.485868737	5.118042022
69	O	-1.268936803	4.379742419	5.118042022
70	O	1.251928842	4.374935988	11.893947853
71	O	-1.658111842	3.671405678	11.893947853
72	O	0.406183000	1.503001279	11.893947853
73	O	1.659141295	0.497554854	9.635091808
74	O	2.357982566	3.089035255	9.635091808
75	O	4.252850060	1.188080875	9.635091808

Para este cálculo se usó el programa **pw.x** y se usa de la siguiente manera.

```
1 pw.x <BiFe0Cu.scf.in> <BiFe0Cu.scf.out>
```

A.3. Archivo de entrada para obtener la densidad de estados

Luego de obtener la energía fundamental pasamos a realizar un cálculo para obtener la densidad de estados de nuestro sistema. Para esto se crea un archivo con el nombre de **BiFeCuO.nscf.in** y tiene el siguiente formato.

```

1 &CONTROL
2   calculation      = "nscf"
3   forc_conv_thr   =  1.00000e-03
4   max_seconds     =  1.29600e+07
5   nstep           =  100
6   outdir          =  "./"
7   pseudo_dir      =  "./"
8   restart_mode    =  "from_scratch"
9   verbosity       =  "high"
10  prefix = "BiFeCuO"
11 /
12 &SYSTEM
13   ibrav           =  4
14   nat             =  30
15   a               =  5.513315715
16   c               =  13.514666964
17   ecutwfc        =  50.0
18   ecutrho        =  400.0
19   nspin           =  2
20   ntyp            =  5
21   occupations    =  "tetrahedra"
22   smearing       =  "gaussian"
23   degauss        =  0.02
24   starting_magnetization(1) =  0.8
25   starting_magnetization(2) = -0.8
26   starting_magnetization(3) = -0.8
27   lda_plus_u     =  .TRUE.
28   hubbard_u(1)   =  4.90000e+00
29   hubbard_u(2)   =  4.90000e+00
30   hubbard_u(3)   =  1.02000e+01
31   nbnd           =  179
32 /
33 &ELECTRONS
34   conv_thr        =  1.00000e-06
35   electron_maxstep =  200
36   mixing_beta     =  4.00000e-01
37   startingpot     =  "atomic"
38   startingwfc     =  "atomic+random"
39 /

```

```

40 K_POINTS {automatic}
41   8   8   8   0   0   0
42 ATOMIC_SPECIES
43 Fe1      55.84500   fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
44 Fe2      55.84500   fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
45 Cu       63.54600   cu_lda_v1.2.uspp.F.UPF
46 Bi      208.98038   Bi.pz-dn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
47 O       15.99940   o_lda_v1.2.uspp.F.UPF
48 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
49 Fe1      -0.000000000  -0.000000000   3.806026391
50 Fe2       2.756660582   1.591555690   1.554439618
51 Fe1       2.756660582   1.591555690   8.314005016
52 Cu      -0.000002934   3.183116271   6.084721797
53 Fe1      -0.000002934   3.183116271  12.815144903
54 Fe2      -0.000000000  -0.000000000  10.550916750
55 Bi      -0.000002934   3.183116271   2.389423398
56 Bi      -0.000000000   0.000000000   0.114319373
57 Bi      -0.000000000   0.000000000   6.825505171
58 Bi       2.756660582   1.591555690   4.655954301
59 Bi       2.756660582   1.591555690  11.376964710
60 Bi      -0.000002934   3.183116271   9.065802405
61 O       1.245181398   1.190047058   2.890977952
62 O       3.860113644   0.483334724   2.890977952
63 O       3.164677901   3.101289202   2.890977952
64 O      -1.098412502   2.077788007   0.637858516
65 O      -0.408033913   4.687030747   0.637858516
66 O       1.506446415   2.784524191   0.637858516
67 O      -1.512846264   2.736661250   7.374766601
68 O       1.143062950   2.096177046   7.374766601
69 O       0.369783314   4.716504650   7.374766601
70 O       1.670778314   3.683731790   5.118042022
71 O      -0.401841511   1.485868737   5.118042022
72 O      -1.268936803   4.379742419   5.118042022
73 O       1.251928842   4.374935988  11.893947853
74 O      -1.658111842   3.671405678  11.893947853
75 O       0.406183000   1.503001279  11.893947853
76 O       1.659141295   0.497554854   9.635091808
77 O       2.357982566   3.089035255   9.635091808
78 O       4.252850060   1.188080875   9.635091808

```

Para este cálculo se usó el programa **pw.x** y se usa de la siguiente manera.

```
1 pw.x <BiFe0Cu.nscf.in> <BiFe0Cu.nscf.out>
```

Después de realizar el cálculo para obtener la densidad de estados pasamos a extraer la densidad de estados total de nuestro sistema. Para esto creamos un archivo con el nombre de **BiFeCu.dos.in** y tiene el siguiente formato.

```
1 &DOS
2 prefix = 'BiFeCu0' ,
3 outdir = './' ,
4 fildos='BiFeCu0.dos.dat' ,
5 Emin=-10.0 ,
6 Emax=32.0 ,
7 DeltaE=0.01
8 /
```

Para correr este archivo usamos el programa **dos.x** de la siguiente manera.

```
1 dos.x <BiFe0Cu.dos.in> <BiFe0Cu.dos.out>
```

También podemos extraer la densidad de estados para cada átomo que compone nuestro sistema. Para esto creamos un archivo con el nombre de **BiFeCuO.projwfc.in** y tiene el siguiente formato.

```
1 &PROJWFC
2 prefix="BiFeCu0"
3 outdir="."
4 ngauss=0
5 degauss=0.01
6 Emin=-10
7 Emax=32
8 DeltaE=0.01
```

```
9 filpdos="BiFeCu0.dos-proyec"  
10 filproj="BiFeCu0.proyeccion.dos"  
11 /
```

Para realizar este cálculo usamos el programa **projwfc.x** de la siguiente manera.

```
1 projwfc.x <BiFe0Cu.projwfc.in> <BiFe0Cu.projwfc.out>
```

A.4. Archivos de entrada para obtener las bandas de energía

Luego de obtener la densidad de estados pasamos a realizar un cálculo para obtener las bandas de energía. Para esto creamos un archivo que lleva el nombre de **BiFeCuO.bandas.in** y tiene el siguiente formato.

```
1 &CONTROL  
2   calculation      = "bands"  
3   forc_conv_thr   =  1.00000e-03  
4   max_seconds     =  1.29600e+07  
5   nstep           =  100  
6   outdir          =  "./"  
7   pseudo_dir     =  "./"  
8   restart_mode   =  "from_scratch"  
9   verbosity      =  "high"  
10  prefix         =  "BiFeCu0"  
11 /  
12 &SYSTEM  
13  ibrav              =  4  
14  nat                =  30  
15  a                  =  5.513315715  
16  c                  =  13.514666964  
17  ecutwfc           =  50.0  
18  ecutrho           =  400.0  
19  nspin              =  2  
20  ntyp              =  5
```

```

21 occupations = "fixed"
22 smearing = "gaussian"
23 degauss = 0.02
24 tot_magnetization = 3.0
25 lda_plus_u = .TRUE.
26 hubbard_u(1) = 4.90000e+00
27 hubbard_u(2) = 4.90000e+00
28 hubbard_u(3) = 1.02000e+01
29 nbnd = 179
30 /
31 &ELECTRONS
32 conv_thr = 1.00000e-06
33 electron_maxstep = 200
34 mixing_beta = 4.00000e-01
35 startingpot = "atomic"
36 startingwfc = "atomic+random"
37 /
38 K_POINTS {tpiba_b}
39 4
40 gG 20
41 M 20
42 K 20
43 gG 0
44 ATOMIC_SPECIES
45 Fe1 55.84500 fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
46 Fe2 55.84500 fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF
47 Cu 63.54600 cu_lda_v1.2.uspp.F.UPF
48 Bi 208.98038 Bi.pz-dn-rrkjus_psl.1.1.0.0.UPF
49 O 15.99940 o_lda_v1.2.uspp.F.UPF
50 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
51 Fe1 -0.000000000 -0.000000000 3.806026391
52 Fe2 2.756660582 1.591555690 1.554439618
53 Fe1 2.756660582 1.591555690 8.314005016
54 Cu -0.000002934 3.183116271 6.084721797
55 Fe1 -0.000002934 3.183116271 12.815144903
56 Fe2 -0.000000000 -0.000000000 10.550916750
57 Bi -0.000002934 3.183116271 2.389423398
58 Bi -0.000000000 0.000000000 0.114319373

```

59	Bi	-0.000000000	0.000000000	6.825505171
60	Bi	2.756660582	1.591555690	4.655954301
61	Bi	2.756660582	1.591555690	11.376964710
62	Bi	-0.000002934	3.183116271	9.065802405
63	O	1.245181398	1.190047058	2.890977952
64	O	3.860113644	0.483334724	2.890977952
65	O	3.164677901	3.101289202	2.890977952
66	O	-1.098412502	2.077788007	0.637858516
67	O	-0.408033913	4.687030747	0.637858516
68	O	1.506446415	2.784524191	0.637858516
69	O	-1.512846264	2.736661250	7.374766601
70	O	1.143062950	2.096177046	7.374766601
71	O	0.369783314	4.716504650	7.374766601
72	O	1.670778314	3.683731790	5.118042022
73	O	-0.401841511	1.485868737	5.118042022
74	O	-1.268936803	4.379742419	5.118042022
75	O	1.251928842	4.374935988	11.893947853
76	O	-1.658111842	3.671405678	11.893947853
77	O	0.406183000	1.503001279	11.893947853
78	O	1.659141295	0.497554854	9.635091808
79	O	2.357982566	3.089035255	9.635091808
80	O	4.252850060	1.188080875	9.635091808

Después de realizar el cálculo para obtener las bandas de energía pasamos a extraerlos. Para esto creamos un archivo con el nombre de **BiFeCu.ext.bandas.in** y tiene el siguiente formato.

```

1 &BANDS
2 prefix="BiFeO"
3 outdir="."
4 filband="BiFeCu0.bandas.general"
5 /

```

Para mayor información sobre los archivos de entrada visitar la página:

https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html

Apéndice B

Programas adicionales

La densidad de estados y bandas de energía obtenidos por los diversos paquetes o programas que tiene a su disposición **Quantum ESPRESSO** deben ser previamente preparados para su ploteo. Por este motivo se creó una serie de programas en **Fortran 90**.

B.1. Densidad de estado total

Acontinuación mostraremos el programa que se creó para poder plotear la densidad de estados total del BiFeO_3 dopado con una concentración del 16.67% de Cu.

```
1 program dostot
2 implicit none
3 real fermi
4 real,allocatable::vm(:, :)
5 integer nline
6 integer i, j
7 character(66)::efermi
8 character(6)::valor
9 call dos_tot(nline)
10 open (unit=2, file="BiFeCu0.dos.dat")
11 open (unit=3, file="BiFeCu0.dos.up.dat")
```

```

12 open (unit=4,file="BiFeCu0.dos.down.dat")
13 allocate (vm(nline,4))
14 do i=1,nline
15     if (i==1) then
16         read(2,'(a66)') efermi
17         read(efermi(58:63),*) valor
18         read(efermi(58:63),*) fermi
19     end if
20     if (i /= 1) then
21         read(2,*) ( vm(i-1,j), j=1,4 )
22         vm(i-1,1)=vm(i-1,1)-10.9029
23         vm(i-1,3)=-1*vm(i-1,3)
24         write(3,*) vm(i-1,1),vm(i-1,2)
25         write(4,*) vm(i-1,1),vm(i-1,3)
26     end if
27 end do
28 end program
29
30 subroutine dos_tot(line)
31 implicit none
32 integer::line
33 line=0
34 open (unit=1,file="BiFe0.dos.dat")
35 do
36     read (1,*, end=10)
37     line = line + 1
38 end do
39 10 close(1)
40 end subroutine

```

B.2. Densidad de estado por orbital

El programa se que expondrá es para poder plotear la densidad de estados del orbital **d** del átomo de Fe.

```

1 program fe(d)
2 implicit none
3 real fermi
4 integer m,d,nline,j,i,f,h,a
5 real,allocatable::dm(:,:),matriz(:,:)
6 character(len=95) letra
7 open(unit=8,file="fe(d).dat")
8 open(unit=9,file="fe(d)_up.dat")
9 open(unit=10,file="fe(d)_down.dat")
10 call energia(fermi)
11 call dos_tot(nline)
12 allocate(dm(nline-1,13),matriz(nline-1,13))
13 matriz=0.0
14 i=1
15 a=nline-1
16 print*,a
17 do d=1,6
18     if (mod(d,4) .ne. 0) then
19         print*,i
20         call abrird(d,i)
21         do j=1,nline
22             if (j==1) then
23                 read(d,*) letra
24             else
25                 read(d,*) ( dm(j-1,f), f=1,13 )
26             end if
27         end do
28         do m=2,5
29             do h=1,a
30                 matriz(h,m)=matriz(h,m)+dm(h,m)
31             end do
32         end do
33     end if
34     i=i+1
35 end do
36 do i=1,a
37     dm(i,1)=dm(i,1)-fermi
38     write(8,*) dm(i,1),(matriz(i,f),f=2,3)

```

```

39     matriz(i,3)=-1*matriz(i,3)
40     write(9,*) dm(i,1),matriz(i,2)
41     write(10,*) dm(i,1),matriz(i,3)
42 end do
43 end program
44
45 subroutine energia(fermi)
46 implicit none
47 character(66)::efermi
48 integer i
49 character(6)::valor
50 real fermi
51 open (unit=7,file="BiFe0.dos.dat")
52 do i=1,1
53     read(7,'(a66)') efermi
54     read(efermi(58:63),*) valor
55     read(efermi(58:63),*) fermi
56 end do
57 end subroutine
58
59 subroutine abrird(d,i)
60 implicit none
61 integer::i,d
62 CHARACTER(len=26) n1
63 CHARACTER(len=14) n3
64 CHARACTER(len=1) cnum
65 CHARACTER(len=1) cnum2
66 CHARACTER(len=41) n2
67 CHARACTER(len=41) nn2
68
69     if (mod(i,2)==0) then
70         n1='BiFe0.dos-proyec.pdos_atm#'
71         n3='(Fe2)_wfc#3(d)'
72         write(cnum,'(i1)') i
73         n2=n1//cnum//n3
74         print*,n2
75         open(unit=d ,file=n2,status="old")
76     end if

```

```

77   if (mod(i,2)/=0) then
78       n1='BiFe0.dos-proyec.pdos_atm#'
79       n3='(Fe1)_wfc#3(d)'
80       write(cnum2,'(i1)') i
81       nn2=n1//cnum2//n3
82       print*,nn2
83       open(unit=d ,file=nn2,status="old")
84   end if
85 end subroutine
86
87 subroutine dos_tot(line)
88 implicit none
89 integer::line
90 line=0
91 open (unit=5,file="BiFe0.dos-proyec.pdos_atm#2(Fe2)_wfc#1(s)")
92 do
93     read (5,*, end=10)
94     line = line + 1
95 end do
96 10 close(5)
97 end subroutine

```