

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
Facultad de Ciencias
Escuela Profesional de Física



Proyecto de tesis III

**“Estudio de primeros principios de las propiedades
electrónicas del BiFeO₃ usando Quantum Espresso”**

ELABORADO POR:

Aldair Paz Jalca¹

ASESOR:

Héctor Raúl Loro Ramirez

LIMA - PERÚ

2024-II

¹Código de estudiante: 20190427E
Correo institucional: aldair.paz.j@uni.pe

Índice general

1. Fundamento teórico	8
1.1. Aproximación Born-Oppenheimer	8
1.2. Principio Variacional para el estado Basal	9
1.3. Método de Hartree	10
1.3.1. Potencial de Hartree Método de auto-consistencia	11
1.4. Método de Hartree-Fock	11
1.5. Teoría Funcional de la Densidad	13
1.5.1. Modelo de Thomas-Fermi	13
1.5.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	14
1.5.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham	14
1.5.4. Funcional de intercambio-correlación	16
1.5.5. Potencial U de Hubbard	21
1.6. Materiales Multiferroicos	22
1.7. Propiedades ferroeléctricas en el BiFeO ₃	23
1.7.1. Propiedades magnéticas de BiFeO ₃	24
2. Métodos computacionales en Quantum Espresso	26
2.1. Espacio recíproco y puntos K	26
2.1.1. Ondas planas y la zona de Brillouin	26
2.1.2. Integrales en el espacio recíproco	28
2.1.3. Elección de la grilla de punto K en la zona de Brillouin	28
2.2. Energía de corte	29
2.2.1. Pseudo Potenciales	32
2.3. Determinación de potencial de Hubbard	33
2.4. Teoría de la Polarización	34
2.4.1. Polarización en sólidos	34
2.4.2. Teoría de la Fase de Berry para la Polarización Macroscópica	35
2.5. Cálculos computacionales	36
3. Desarrollo experimental	39
3.1. Optimización de parámetros iniciales	39
3.2. Optimización estructural	40
3.3. Determinación del parámetro de Hubbard del hierro en el BiFeO ₃	42
3.4. Cálculos de estructura electrónica	43
3.4.1. Distribución de densidad de carga del BiFeO ₃	43

ÍNDICE GENERAL

3.4.2. Estructura de bandas y Gap de energía del BiFeO ₃	44
3.4.3. Densidad de estados del BiFeO ₃	45
3.5. Polarización espontánea	49
4. Conclusiones	50

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de flujo del método de auto-consistencia. Adaptado de [1]	12
1.2.	Esquema del movimiento de un electrón con espín <i>up</i> en un sistema, afectado por tres interacciones: potencial de Hartree, V_H ; potencial de intercambio, V_x y el potencial de correlación V_c [1].	17
1.3.	Errores de las energías de atomización de varias moléculas en unidades de eV. La línea discontinua en el error cero corresponde a los valores experimentales. Los símbolos de cuadrado, cruz y círculo son el funcional LDA-PW, el funcional GGA-PW91 y el funcional GGA-PBE, respectivamente [1].	21
1.4.	Estructura cristalina cúbica de la perovkita ABX_3 , donde A es representado por los átomos de color azul; B, por los átomos de color negro y X, por los átomos de color rojo.	23
1.5.	Estructura del BiFeO_3 . Se muestra una distorsión en la dirección del plano (111)	23
1.6.	Se muestra un esquema de los ordenamientos antiferromagnéticos (AF). Tipo A: intraplanos ferromagnéticos e interplanos antiferromagnéticos, Tipo C: intraplanos antiferromagnéticos e interplanos ferromagnéticos y Tipo G: intraplanos e interplanos ferromagnéticos. [2].	24
1.7.	Arreglos antiferromagnéticos de la ferrita de bismuto. Las flechas azules corresponden a un spin up y las rojas, a un espín down. Se han omitido los átomos de oxígeno en la figura.	24
2.1.	Representación del espacio real y el espacio recíproco para una celda primitiva fcc [3].	27
2.2.	Energía total (por átomo) para el Cu calculadas en función de M, usando una densidad de puntos k igual a $M \times M \times M$ [3].	29
2.3.	Energía por átomo de una estructura de Cu fcc con una constante de red de 3.64 Å usando $12 \times 12 \times 12$ para la densidad de puntos k en función de la energía de corte [3].	31
2.4.	Representación esquemática de un pseudo potencial y una pseudo función de onda en comparación del potencial y la función de onda real, donde $r \leq r_c$ define la región interna electrónica [4]	32
2.5.	Relación entre las funciones de respuesta y la perturbación α . Recuperado de [5]	34

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1. Convergencia de la energía total del sistema en el estado basal para valores de energía de corte desde 20 Ry hasta 80 Ry. La convergencia se encontró en 40 Ry, con una tolerancia de energía menor a 0.01 Ry, correspondiente a un error relativo del $3 \times 10^{-4}\%$ respecto al valor de energía convergente. Esto se muestra para los arreglos antiferromagnéticos de tipo A y tipo G, respectivamente.	39
3.2. Se muestra la convergencia de la energía total del sistema en el estado basal para valores para la dimensión de los puntos K, que van desde 1x1x1, 2x2x1, 3x3x2, 4x4x3, 5x5x4 y 6x6x5. Se encontró la convergencia para las dimensiones de 3x3x2 con una tolerancia para la energía menor 0.01 Ry que corresponde a $3 \times 10^{-4}\%$ de error relativo al valor de energía de convergencia. Esto se muestra para los arreglos antiferromagnéticos de tipo A y tipo G, respectivamente.	40
3.3. Convergencia de la energía en función del número de iteraciones durante el proceso de optimización estructural.	41
3.4. Cálculo del parámetro de Hubbard para el Fe mediante el método de respuesta lineal.	42
3.5. Se muestra la distribución de carga sobre un plano perpendicular al vector \mathbf{a}_1 . Se utilizó una escala logarítmica, estableciendo el máximo en 1 y el mínimo en 0.005.	43
3.6. Estructura de bandas de energía del BiFeO ₃ con arreglo antiferromagnético tipo A. La energía mostrada es la relativa con respecto a la energía de Fermi, siendo este 0 en el eje vertical.Los puntos de alta simetría tomados en la primera zona de Brillouin son $\Gamma - M - K - \Gamma$	44
3.7. Estructura de bandas de energía del BiFeO ₃ con arreglo antiferromagnético tipo G. La energía mostrada es la relativa con respecto a la energía de Fermi, siendo este 0 en el eje vertical.Los puntos de alta simetría tomados en la primera zona de Brillouin son $\Gamma - M - K - \Gamma$	45
3.8. Densidad de estados del BiFeO ₃ con $U = 0.0\text{eV}$	46
3.9. Densidad de estados del BiFeO ₃ con arreglo antiferromagnético tipo A.	47
3.10. Densidad de estados del BiFeO ₃ con arreglo antiferromagnético tipo G.	48

Índice de cuadros

1.1. Energía de correlación, $\epsilon_c(r_s)$ en diferentes modelos (VWN, PZ, PW) y diferente polarización de espín ζ [1].	19
3.1. Parámetros de red obtenidos luego de la optimización estructural usando Quantum Espresso.	41
3.2. Valores del gap de energía para diferentes tipos de arreglo antiferromagnético del BiFeO ₃ y parámetros de Hubbard.	45
3.3. Resultados de la polarización mediante la fase de Berry.	49

Introducción

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es un material multiferróico que ha atraído una atención significativa en la investigación científica debido a sus propiedades únicas, como la ferroelectricidad, su antiferromagnetismo y su piezo-electricidad; en particular, ha llamado la atención su alta temperatura de Curie ($\sim 1100\text{K}$) y su alta temperatura de Neél ($\sim 643\text{K}$). Estas propiedades le han posicionado como la nueva generación de sensores, memorias no volátiles multiferráticas, entre otros; con la particularidad de poder mantener sus propiedades ante condiciones extremas de temperatura [6].

En particular, el BiFeO_3 exhibe una polarización espontánea notable, reportando un valor experimental de entre 50 y 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un valor teórico de entre 90 y 130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [4, 6] y un gap de energía adecuado para aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, la comprensión de sus propiedades electrónicas y estructurales a nivel fundamental sigue siendo un desafío debido a la complejidad de su estructura cristalina y la interacción de diversos grados de libertad, como el espín, la carga y la red.

En este contexto, el uso de simulaciones computacionales basadas en primeros principios se presenta como una herramienta poderosa y complementaria a la experimentación tradicional. Las simulaciones permiten estudiar el comportamiento del material bajo condiciones extremas de presión, temperatura o campos eléctricos que, de otro modo, serían difíciles o costosas de reproducir en un laboratorio. Además, ofrecen un control detallado sobre los parámetros de estudio y permiten explorar configuraciones que serían inaccesibles experimentalmente, proporcionando una visión profunda de los mecanismos físicos subyacentes.

El presente estudio se centra en la caracterización computacional de las propiedades electrónicas y estructurales del BiFeO_3 utilizando el paquete de cálculo basado en primeros principios Quantum ESPRESSO [7]. Este enfoque permite una descripción precisa de su densidad de estados electrónica (DOS), gap de energía y polarización espontánea, contribuyendo al entendimiento de las propiedades electrónicas del material.

Objetivos

Objetivos Generales

- Caracterizar computacionalmente las propiedades electrónicas y estructurales del material multiferroico BiFeO₃ utilizando cálculos basados en primeros principios con el software Quantum ESPRESSO.

Objetivos Específicos

- Calcular la densidad de carga electrónica para identificar el comportamiento de los enlaces inter-atómicos del BiFeO₃.
- Calcular la densidad de estados electrónica (DOS) para identificar las contribuciones de los orbitales y analizar el comportamiento electrónico del material.
- Evaluar el gap de energía y comparar los resultados teóricos con los valores teóricos y experimentales reportados.
- Calcular la polarización espontánea teórica del BiFeO₃.

Capítulo 1

Fundamento teórico

1.1 Aproximación Born-Oppenheimer

La ecuación de Schrödinger nos relaciona la evolución de la función de onda a lo largo del tiempo con la energía del sistema mediante su hamiltoniano y esta dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

Si queremos conocer su energía en un instante dado o la energía de un sistema que no dependa del tiempo, la ecuación se reduce, mediante el método de separación de variables, en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo; donde relaciona al Hamiltoniano con la energía total del sistema:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Para estudiar las propiedades físicas y químicas de moléculas y sólidos cristalinos debemos trabajar, no con la ecuación de Schrödinger para una partícula, sino para el caso de muchas partículas. Supongamos que tenemos N núcleos atómicos y M electrones, el hamiltoniano de dicho sistema está dado por:

$$\hat{H} \Phi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \left(-\sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{\mathbf{R}} - \vec{\mathbf{r}}_i|} \right) \Phi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \quad (1.4)$$

donde $\vec{\mathbf{r}}$ y $\vec{\mathbf{R}}$ corresponden a las posiciones de los electrones y núcleos atómicos, respectivamente. Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de los núcleos de electrones, respectivamente. Los siguientes 2 corresponden a la energía Coulombiana entre las cargas negativas y positivas, respectivamente y el último término corresponde a la energía de interacción núcleo-electrón; que también tiene origen Coulombiano.

En una molécula, podemos considerar que los núcleos atómicos, al ser más masivos que los electrones, pueden considerarse en una posición fija con respecto a la nube electrónica, debido a que este último puede reorganizar su configuración electrónica mucho más rápido que los

núcleos atómicos. Así, en un periodo de tiempo lo suficientemente pequeño, podemos considerar a los núcleos fijos en sus posiciones y al su potencial de interacción núcleo-núcleo como un potencial externo, simplificando el hamiltoniano del sistema. A esta aproximación se le denomina **aproximación Born-Oppenheimer**. El hamiltoniano luego de esta consideración es

$$\hat{H} \Phi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} \right) \Phi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

O, podemos reescribir el hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} + K = \hat{H}_e + \hat{V}_{ext} + K \quad (1.6)$$

donde el término \hat{T} corresponde a la energía cinética de los electrones; \hat{V} corresponde al potencial de interacción electrón-electrón y \hat{V}_{ext} , al potencial de interacción núcleo-electrón. K es una constante que corresponde al potencial de interacción núcleo-núcleo. Se puede definir a la suma de la energía cinética y el potencial de interacción electrón-electrón como un hamiltoniano electrónico, \hat{H}_e , y al potencial externo como una perturbación. [8]

1.2 Principio Variacional para el estado Basal

No existe todavía una estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta para un sistema atómico o molecular cualquiera, pero podemos usar una aproximación sistemática para obtener un valor cercano a la función de estado basal ϕ_0 , que cuenta con la menor energía del sistema.

Para ello se hace uso del principio variacional. Para un sistema que se encuentra en una función de onda Ψ está dado por

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.7)$$

donde

$$\langle \Psi | \hat{H} | \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

escribiendo a la función como una combinación lineal sobre una base ortogonal compuesta por los autovectores de \hat{H}

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k \quad (1.9)$$

el funcional de la energía es

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \quad (1.10)$$

donde E_k es la energía del k-ésimo autoestado de \hat{H} . Además, se tiene que $E_0 \leq E_1 \leq \dots$, entonces $E[\Psi]$ siempre es mayor o igual a E_0 y este siempre obtiene su mínimo valor solo y

solo si $\Psi = C_0 \Psi_0$.

Adicionalmente, se tiene que cada autoestado de \hat{H} es un valor extremal del funcional $E[\Psi]$, en otras palabras, uno podría reemplazar la ecuación de Schrödinger con el principio variacional:

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (1.11)$$

Ya que cuando se cumple la ecuación de Schrödinger, se cumple el principio variacional y viceversa.

Es conveniente reemplazar la ecuación 1.11 usando multiplicadores de Lagrange de modo que podamos asegurar que el estado obtenido de la minimización del funcional esté normalizado [9], donde E es un multiplicador de Lagrange:

$$\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (1.12)$$

1.3 Método de Hartree

En la aproximación de Hartree se asume que los electrones no interactúan uno a uno con los demás, sino, interactúan con un campo promedio. Es decir que el sistema de electrones se convierte en uno mono-electrónico, donde cada uno se mueve en una densidad promedio formada por el resto de electrones.

Con esto, podemos simplificar la ecuación que nos da la función de onda del sistema

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{\mathbf{R}}_A - \vec{\mathbf{r}}|} + \sum_{i \neq j}^N \int \frac{|\Phi_i(\vec{\mathbf{r}}')|^2}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d^3 \vec{\mathbf{r}}' \right] \phi_j(\vec{\mathbf{r}}) = E_j \phi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (1.13)$$

El primer y segundo término corresponden a la energía cinética de los electrones y al potencial externo, respectivamente. El tercer término es un potencial proviene de la interacción entre cada electrón y el campo promedio generado por el resto de electrones.

Dado que cada electrón se asume independiente del sistema N-1 electrones que conforman el resto de electrones, podemos calcular la energía como una suma de las energías individuales de cada electrón:

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.14)$$

Hartree propone, además, que la función de onda del sistema se compone por el producto de N funciones de ondas, cada una correspondiente a cada electrón; es decir, propone un método de separación de variables por cada coordenada individual correspondiente a cada electrón:

$$\Psi = \phi_1 \times \phi_2 \times \cdots \times \phi_N \quad (1.15)$$

Así, resolviendo la ecuación 1.13 para cada uno de los electrones que conforman el sistema podemos obtener la función de onda del sistema total.

1.3.1 Potencial de Hartree Método de auto-consistencia

Como se mencionó, en la ecuación 1.13, el tercer término es un potencial que corresponde a la interacción entre los electrones y la densidad de carga generada por el resto de electrones. Este potencial puede escribirse como la contribución entre dos términos, teniendo en cuenta que la densidad de estados puede escribirse como $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq j} |\Phi_i(\mathbf{r}')|^2 + |\Phi_j(\mathbf{r}')|^2$:

$$\sum_{i \neq j} \int \frac{|\Phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{r}' = + \underbrace{\sum_{i \neq j} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{r}'}_{V_H(\mathbf{r})} - \underbrace{\int \frac{|\Phi_j|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{r}'}_{V_H^{sic}(\mathbf{r})} \quad (1.16)$$

donde el primer término, V_H , se le conoce como **potencial de Hartree** y el segundo, como **corrección de auto-interacción** del potencial de Hartree. Este último, para un sistema de muchos electrones ($\approx 10^{23}$) puede ser despreciado [1].

Para poder resolver la ecuación 1.13, Hartree expresa el potencial de Hartree en la forma diferencial de la ecuación de Maxwell $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho(\mathbf{r})$, teniendo en cuenta que $\mathbf{E} = -\nabla V_H(\mathbf{r})$, dandonos como resultado una ecuación de poisson para el potencial de Hartree:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Posteriormente introduce el **método de auto-consistencia**, el cual consiste en tener un valor inicial $\rho_0(\mathbf{r})$ que sea lo más cercano al valor real, luego se calcula el potencial de Hartree con la ecuación 1.17 y reemplazando esto en la ecuación 1.13 y se recalcula la densidad electrónica. Se analiza la convergencia del nuevo valor y el valor inicial difieren. Este proceso se repite hasta que los valores de la densidad no difieran. En la figura 1.1 muestra el flujo de trabajo de este método. [1]

1.4 Método de Hartree-Fock

El método propuesto por Hartree tuvo éxito al ser aplicado para el átomo de hidrógeno, sin embargo no pudo predecir valores precisos para otros sistemas, debido a que

- No sigue el principio de anti simetría y el principio de exclusión de Pauli.
- No toma en cuenta las energías de intercambio y correlación que proviene de la naturaleza de los electrones.

En 1930 Fock y Slater incluyen el principio de anti simetría y el principio de exclusión de Pauli a este método, generalizando la teoría de Hartree , conocida como el método de Hartree-Fock [10].

En la aproximación de Hartree-Fock se establece que la función de onda del sistema estará dado por la combinación lineal de cada función de onda mono-electronica, en la forma de un

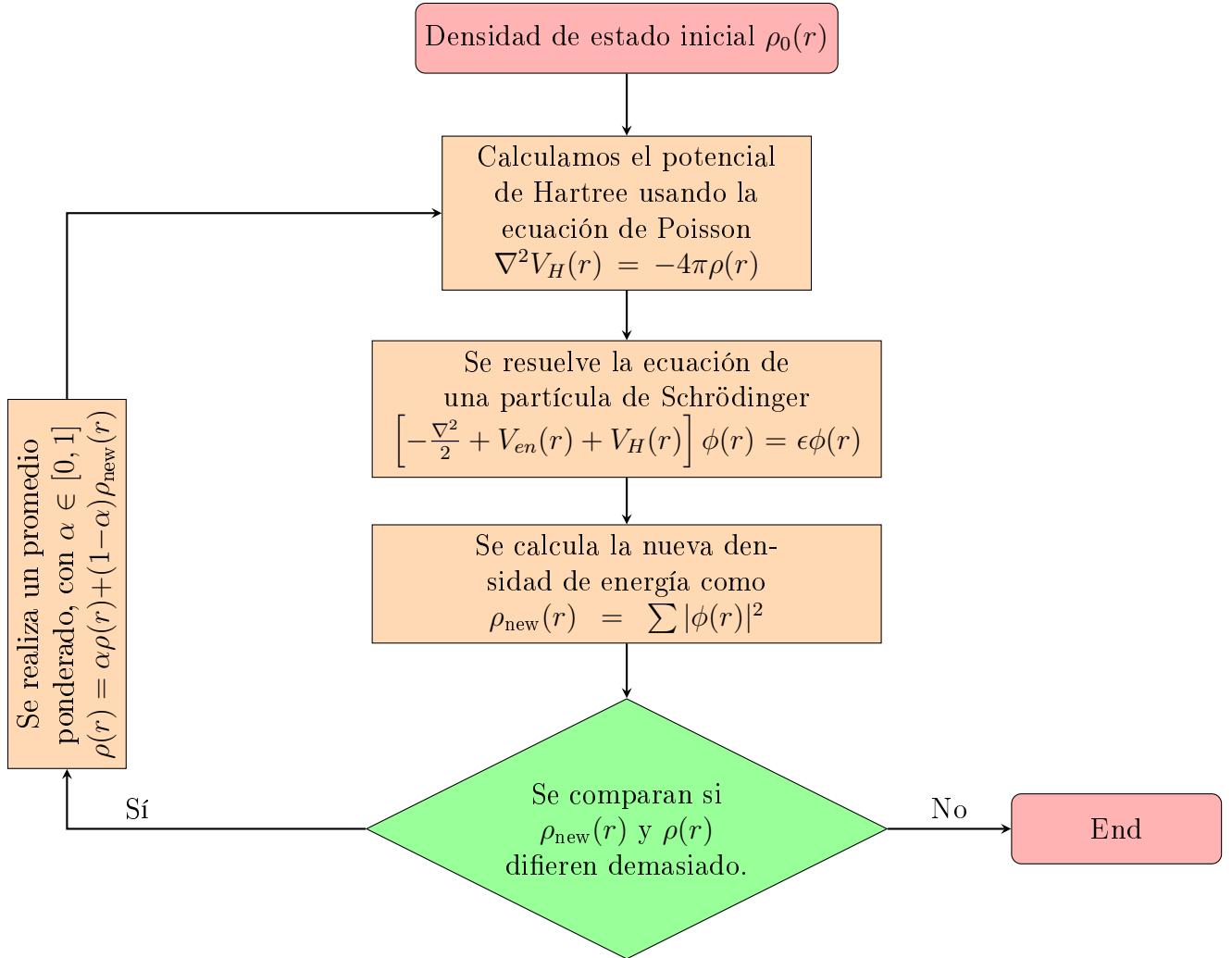


Figura 1.1: Diagrama de flujo del método de auto-consistencia. Adaptado de [1]

determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

Usando el determinante de Slater podemos escribir la ecuación de onda como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} + \sum_{i \neq j}^N \int \frac{|\Phi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) - \underbrace{\sum_{i \neq j} \int d\vec{r}' \frac{\phi_i^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_i(\vec{r})}_{\text{Potencial de Intercambio}} = E_j \phi_j(\vec{r}) \quad (1.19)$$

El término adicional es conocido como potencial de intercambio, el cual tiene

1.5 Teoría Funcional de la Densidad

1.5.1 Modelo de Thomas-Fermi

En 1927 L.H. Thomas y E. Fermi proponen un modelo estadístico con el que se puede aproximar la distribución de electrones en un átomo. L.H. Thomas en su trabajo asume que “*los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio de fases 6-dimensional a una razón de dos electrones por cada volumen h^3* ”; además, propone que “*el potencia V está determinado por la carga nuclear y de la distribución de los electrones.*”. Este teorema de Thomas-Fermi se puede derivar de estas conjeturas [9]

1.5.1.1 Densidad electrónica

En un sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen está dado por la densidad electrónica. Esta densidad se calcula como

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.20)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica y cumpla la condición $\int p(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Esta es una función no negativa de tres variables $\mathbf{r}=(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$. [9]

En el modelo de Thomas-Fermi la densidad de estados se expresa como

$$p(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(\mathbf{r})$$

donde $p_f(\mathbf{r})$ es el momentum lineal de fermi en la posición r . Con esto, este modelo propone una expresión para la funcional de la energía del sistema en función de la densidad:

$$E[\rho] = \underbrace{C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{T_f[\rho(\mathbf{r})]} + \underbrace{\int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{V_{e-n}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{V_{e-e}} - \underbrace{Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r}}_{V_{n-n}} \quad (1.21)$$

donde $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^{2/3})$, $T_f[\rho(\mathbf{r})]$ es la funcional de la energía cinética; V_{e-n} , el potencial de interacción coulombiana entre los núcleos atómicos y los electrones; V_{e-e} , es la interacción coulombiana entre los electrones y V_{n-n} , la interacción coulombiana entre los núcleos atómicos que, por la aproximación Bohr-Oppenheimer es una constante.

Como se mencionó en el capítulo 1.2 cada autoestado es un valor extremal del funcional de la energía, es decir, $\delta E[\Psi] = 0$. Así, cumpliendo esta ecuación es como se puede calcular la energía del estado basal minimizando el valor del funcional de la energía sobre todos las densidades mientras se cumpla la condición $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, donde N es el número de electrones. [9, 11].

Aunque varias modificaciones se han realizado para mejorar la teoría de Thomas-Fermi, este modelo sigue siendo demasiado simplificado como para poder dar predicciones cuantitativas, uno de sus mayores problemas son las moléculas ya que es incapaz de predecir las uniones moleculares [9].

1.5.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Años posteriores a las publicaciones de Thomas y Fermi, Hohenberg y Kohn (1964) proponen un modelo que usa como variable principal a la densidad electrónica en lugar de usar N y $V(\mathbf{r})$ como lo hace el modelo de Thomas-Fermi.

La formulación tradicional de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn es como sigue:

Primer teorema: Existe una *correspondencia de uno a uno* entre la densidad de estados en el estado base $\rho(\mathbf{r})$ de un sistema de muchos electrones (átomos, moléculas, sólidos, etc.) y el potencial externo V_{ext} .

Una consecuencia inmediata es que el valor esperado en el estado base de cualquier observable \hat{O} es un *funcional único cuyo argumento es la densidad de estados en el estado base*:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \hat{O}[\rho]$$

donde $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \int_V \Psi_0^* \Psi_0 d\mathbf{r}^3 = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$, considerando el producto de Hartree, entonces:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\ &= \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int_V \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)^* \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

Esto puede demostrarse directamente asumiendo que el valor mínimo es obtenido por dos autovectores distintos, llegando a una contradicción y, por tanto, esos autovalores serían el mismo.

Segundo Teorema: En particular, siendo \hat{O} el operador Hamiltoniano \hat{H} , el funcional de la energía total de la energía base $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ es de la forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Donde el *Funcional de Densidad de Hohenberg-Kohn* $F_{HK}[\rho]$ es universal para cualquier sistema de muchos electrones. $E_{V_{ext}}[\rho]$ debe ser el mínimo posible (cuyo valor corresponde al de la energía total en el estado base) para la densidad de estados en el estado base correspondiente a V_{ext} . [8]

1.5.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn y Sham fueron publicadas en 1965, convirtiendo a DFT en una herramienta práctica. Ellos publicaron una manera práctica de obtener la densidad de estados base.

El modelo de Kohn-Sham parten del segundo teorema de Hohemberg-Kohn para poder expresar la funcional de la energía de un sistema de muchas partículas:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{n-e}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.22)$$

donde

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.23)$$

Para poder obtener el estado basal usando la ecuación 1.22, hacemos uso del principio variational del funcional de la energía con la condición que el número total de electrones no cambia, es decir

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (1.24)$$

De esta forma obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham [1]:

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \phi_a = \epsilon_a \phi_a \quad (1.25)$$

donde el potencial efectivo esta dado por:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{n-e}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.26)$$

El primer término es la interacción debido a los electrones y los núcleos atómicos, el segundo es el potencial de Hartree y el tercero es el potencial de intercambio-correlación:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta(\mathbf{r})} \quad (1.27)$$

Asumiendo que se conoce este último (normalmente se busca una buena aproximación) se puede resolver la ecuación de Kohn-Sham usando el método de auto-consistencia [1]:

1. Se elige una densidad inicial $\rho_0(\mathbf{r})$
2. Se calcula el potencial $V[\rho_0(\mathbf{r})]$ y con esto el potencial efectivo $V_{eff}[\rho_0(\mathbf{r})]$
3. Se resuelve la ecuación 1.25 y se obtiene ϕ_a
4. Con ϕ_a se calcula $\rho_{\text{new}}(\mathbf{r})$
5. Si $\rho_{\text{new}}(\mathbf{r})$ y $\rho_0(\mathbf{r})$ difieren se regresa al paso 1.
6. Si $\rho_{\text{new}}(\mathbf{r})$ y $\rho_0(\mathbf{r})$ son iguales, se calcula la energía usando 1.22

1.5.3.1 Relación entre la energía de Kohn-Sham y la energía total

Multiplicando por la izquierda a la ecuación de Kohn-Sham 1.25 en un factor de ψ_a^* y sumamos sobre todos los estados ocupados, obtenemos la **energía de Kohn-Sham**, la cual está dada por la expresión

$$\sum_a \epsilon_a = T_e[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.28)$$

sustituyendo la expresión del potencial efectivo V_{eff} de la ecuación 1.26 en la ecuación 1.28 y restando la energía de total $E[\rho(\mathbf{r})]$ de la ecuación 1.22 encontramos:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \Delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.29)$$

donde la diferencia de las energías de intercambio-correlación es:

$$\Delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{xc}\rho[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.30)$$

De esta última relación se puede obtener una forma de aproximar la expresión $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ con tal de aproximar al valor original. [1]

De la ecuación 1.29 podemos notar que la energía total en el modelo de Kohn-Sham no es la sumatoria de los autovectores del hamiltoniano, es decir

$$E_{total} \neq \sum_a \epsilon_a \quad (1.31)$$

1.5.4 Funcional de intercambio-correlación

El potencial de intercambio-correlación es el potencial definido por la contribución de dos potenciales, de intercambio y de correlación. Como se trató en la sección 1.3, el potencial de Hartree proviene de la repulsión entre iones por efectos coulombianos; sin embargo, en este modelo no se toma en cuenta los efectos cuánticos provenientes del principio de exclusión de Pauli. En 1930, Slater señala esto e introduce el potencial de intercambio, cual es una interacción coulombiana atractiva entre dos electrones con espín paralelo. Esta interacción proviene del hecho de que dos electrones con espines paralelos no pueden estar muy cerca, y, por tanto, el potencial de Hartree sobreestima la repulsión de un electrón con la densidad de carga del resto de electrones, los cuales están más ampliamente distribuidos, lo cual explica porque el potencial de intercambio es atractivo.

Este último si es apreciado en el modelo de Hartree-Fock, como se ve en la ecuación 1.19; sin embargo, en este no toman en cuenta que los electrones con espín anti-paralelos aún deben mantenerse alejados debido a su repulsión coulombiana. Para corregir esto se introduce un potencial de correlación , el cual, en general, es definido como el termino faltante en el método de Hartree-Fock [1]. En la figura 1.2 se muestra un esquema general del movimiento de un electrón en un sistema.

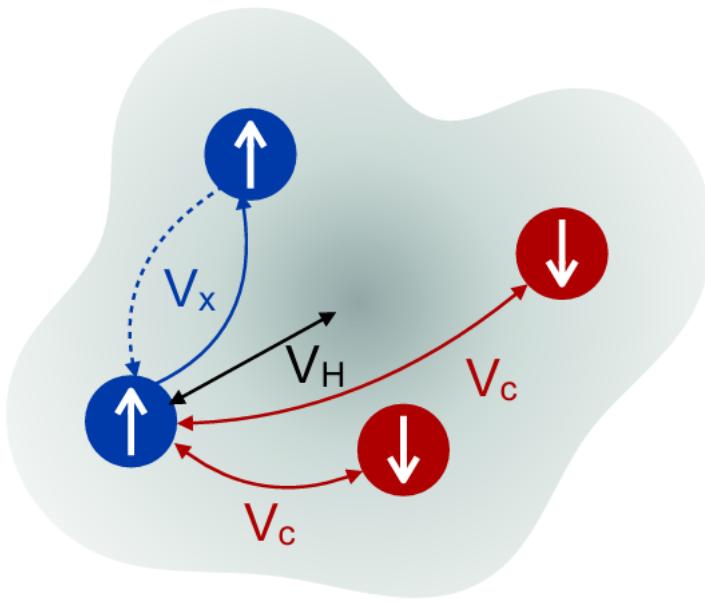


Figura 1.2: Esquema del movimiento de un electrón con espín *up* en un sistema, afectado por tres interacciones: potencial de Hartree, V_H ; potencial de intercambio, V_x y el potencial de correlación V_c [1].

Así, el potencial de intercambio-correlación se define como la contribución de los dos potenciales antes mencionados:

$$V_{xc} = V_x + V_c = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{r}} \quad (1.32)$$

donde $E[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de intercambio-correlación.

Como se mencionó anteriormente, una condición para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es conocer el valor del potencial de intercambio-correlación V_{xc} ; sin embargo, su forma exacta es desconocida y debemos tomar un valor aproximado. Para ellos se tienen diferentes acercamientos, los más comunes son la **aproximación de densidad local** y la **aproximación de gradiente generalizada** (LDA y GGA por sus siglas en inglés, respectivamente).

1.5.4.1 Aproximación de densidad local (LDA)

La idea de la aproximación de densidad local propuesta por Kohn-Sham en 1965 es dividir una región no-homogénea electrónica en múltiples pequeñas regiones que puedan aproximarse a un modelo de un gas de electrones homogéneo [12]. Lang y Kohn proponen entre 1970 y 1973 el modelo de *Jellium* [13], el cual consiste en un una eficiente simplificación del modelo de gas de electrones donde se propone que la contribución de cada ion es tratado como una carga uniforme positiva de fondo; además, los estados electrónicos son propuestos como ondas planas, es decir

$$\phi_{\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \chi_\sigma \quad (1.33)$$

donde V es el volumen del sistema, \mathbf{k} es el vector de onda y χ_σ es la función de espín. De este modelo se obtiene la siguiente expresión para el funcional de intercambio [1]:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = 2C\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

donde $C = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$. En 1972, Slater y Jhonson introducen el “*fudge factor*”, α para incluir los efectos de correlación [1]:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = 2\alpha C\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

En la LDA se hace uso de la expresión 1.35 para el funcional de correlación-intercambio. Para el funcional de intercambio se tiene la expresión

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.36)$$

donde $\epsilon_x(\mathbf{r})$ es la energía de correlación definida como:

$$\epsilon_x(\mathbf{r}) = C\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (1.37)$$

Esto nos permite calcular el potencial de intercambio como:

$$V_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{4}{3}C\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (1.38)$$

Por tanto, energía de intercambio-correlación viene dado por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\epsilon_x(\mathbf{r}) + \epsilon_c(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

Para la expresión del potencial de correlación se analiza dos casos límites: para una muy alta densidad de electrones ($\rho \rightarrow \infty$) y para una muy baja densidad electrónica ($\rho \rightarrow 0$). Bajo estas condiciones se puede tener las soluciones analíticas:

- Para el límite de alta densidad:

$$\epsilon_c((r_s)) = \sum_{i=0}^{\infty} [a_i \ln(r_s) + b_i] r_s^i = a_0 \ln(r_s) + b_0 + \dots \quad ((r_s) \ll 1) \quad (1.40)$$

donde r_s es el radio de una esfera que contiene a un único electrón de tal manera que se cumple:

$$\rho((\mathbf{r})) = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}, \text{ o } r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3} \quad (1.41)$$

$a_0 = 0.0311$ y $b_0 = -0.048$ fueron obtenidas por Gell-Man y Brueckner en 1957 [1] despreciando las contribuciones de orden mayor ($i \geq 1$)).

- Para el límite de baja densidad:

$$\epsilon_c((r_s)) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{c_i}{r_s^{i/2+1}} = \frac{c_0}{r_s} + \frac{c_1}{r_s^{3/2}} + \frac{c_2}{r_s^2} \dots \quad ((r_s) \gg 1) \quad (1.42)$$

donde $c_0 = -1.792$, $c_1 = 2.65$ y $c_2 = -0.73$ [1].

Varios otros modelos fueron propuestos posteriormente, los cuales se muestran en la tabla 1.1. En estos, además, se incluye un parámetro extra: *polarización relativa del espín*, definido como:

$$\xi = \frac{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.43)$$

donde $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ son las densidades de los electrones de espín up y espín down, respectivamente. $\xi = 0$ y 1 corresponden a un sistema de espín no polarizado y un sistema de espín polarizado, respectivamente.

Modelo	Energía de corellación $e_c(r_s)$	para $\zeta = 0$	para $\zeta = 1$
VWN	$A \left\{ \ln \left(\frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bX_0}{X(X_0)} \left[\ln \left(\frac{x-x_0}{X(x_0)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$ $x = \sqrt{r_s}, Q = \sqrt{4c - b^2}, X(x) = x^2 + bx + c$	$A = 0.031091$ $b = 3.72744$ $c = 12.9352$ $x_0 = -0.10498$	0.015545 7.06042 18.0578 -0.32500
PZ	$A \ln(r_s) + B + Cr_s \ln(r_s) + Dr_s$ <p style="text-align: center;">para $r_s < 1$</p> $\gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)$ <p style="text-align: center;">para $r_s \geq 1$</p>	$A = 0.0311$ $B = -0.048$ $C = 0.0020$ $D = -0.0116$ $\gamma = -0.1423$ $\beta_1 = 1.0529$ $\beta_2 = 0.3334$	0.0311 -0.048 0.0007 -0.0048 -0.0843 1.3981 0.2611
PW	$-2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln[1 + X]$ <p style="text-align: center;">$X = \frac{1}{2A(\beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})}$</p>	$A = 0.0310907$ $\alpha_1 = 0.21370$ $\beta_1 = 7.5957$ $\beta_2 = 3.5876$ $\beta_3 = 1.6382$ $\beta_4 = 0.49294$ $p = 1.0$	0.015546 0.20548 14.1189 6.1977 3.3662 0.6251 1.0

Tabla 1.1: Energía de correlación, $\epsilon_c(r_s)$ en diferentes modelos (VWN, PZ, PW) y diferente polarización de espín ζ [1].

1.5.4.2 Aproximación de Gradiente generalizada (GGA)

En la aproximación LDA la densidad de electrones varía suavemente con respecto a la posición; sin embargo, en algunos materiales reales, esta varía rápidamente. Además, $\rho(\mathbf{r})$ es, en general, dependiente del espín. Uno de los tantos intentos de mejorar el modelo LDA para materiales donde la densidad varía rápidamente es la presentada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), conocida como **aproximación de gradiente generalizada** (GGA). En este modelo, para el término de intercambio se agrega el **factor de mejora**, F_x [1]:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})F_x(s)d\mathbf{r} = C \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})F_x(s)d\mathbf{r} \quad (1.44)$$

donde s es un escalar adimensional de la densidad, definida como

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}, \quad \text{con } k_f = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (1.45)$$

y el factor de mejora, $F_x(s)$, está dada por

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad (1.46)$$

donde $k=0.804$ y $\mu = 0.21951$ son constantes.

Para el término de correlación, E_c^{GGA} se adiciona a la energía de correlación $\epsilon_c(\mathbf{r})$, mostrada en la tabla 1.1, el término $H[\rho(\mathbf{r}), \xi]$ que depende tanto de la gradiente de la densidad como de la polarización de espín. El funcional de correlación dado por PBE es, por tanto:

$$E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \{\epsilon_c(\mathbf{r}) + H[\rho(\mathbf{r})]\} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.47)$$

donde el funcional $H[\rho(\mathbf{r})]$ está dado por

$$H[\rho(\mathbf{r})] = \gamma\phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] \quad (1.48)$$

donde la función A está dada por

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\frac{\epsilon_c(\mathbf{r})}{\gamma\phi^3} \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (1.49)$$

donde $\beta = 0.066725$ y $\gamma = 0.031091$ son constantes no empíricas y $\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$ es el factor de escalado de espín (*spin-scaling factor*). La función t está dado por

$$t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\phi k_s \nabla\rho(\mathbf{r})}, \quad \text{con } k_s = \sqrt{4k_f/\pi} \quad (1.50)$$

el cual es otro factor adimensional de la gradiente de la densidad, donde k_s es el número de onda del apantallamiento de Thomas-Fermi. En 1992, Perdew y Wang modificaron la función $F(s)$ y el funcional $H[\rho(\mathbf{r})]$ con ligeros cambios en la forma y parámetros(PW91) [1]. En la figura 1.3 se muestran el error entre la energía entre la energía de atomización calculada usando LDA-PW, GGA-PW91 y GGA-PBE.

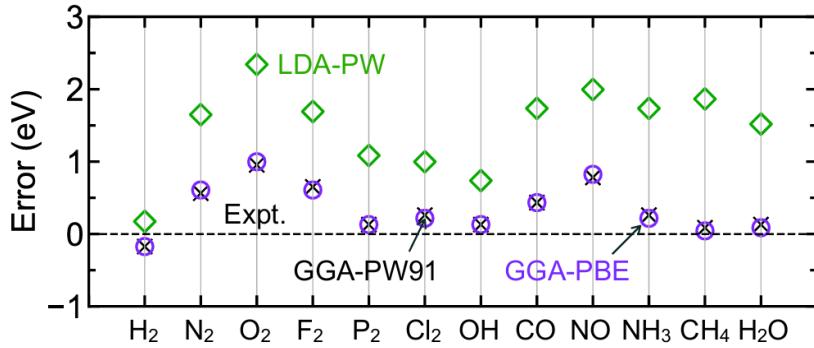


Figura 1.3: Errores de las energías de atomización de varias moléculas en unidades de eV. La línea discontinua en el error cero corresponde a los valores experimentales. Los símbolos de cuadrado, cruz y círculo son el funcional LDA-PW, el funcional GGA-PW91 y el funcional GGA-PBE, respectivamente [1].

1.5.5 Potencial U de Hubbard

En materiales, como los óxidos de metales de transición, los elementos y compuestos de tierras raras y materiales antiferromagnéticos, donde los electrones tienden a estar localizados y fuertemente correlacionados en los orbitales d y f, el modelo propuesto por Kohn-Sham falla. Uno de los métodos desarrollados para incorporar estos efectos es el conocido como DFT+U(tradicionalmente conocido como LDA+U).

El DFT+U se refiere a un método que involucra cálculos del tipo LDA y GGA junto con una interacción adicional que depende del orbital. Este modelo agrega un funcional de la energía adicional, conocido como potencial de Hubbard, al funcional descrito por el modelo de DFT que corrige la interacción coulombiana en los electrones localizados

$$E^{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + E^{Hubbard}[n_{mm'}^{I\sigma}] - E^{dc}[n^{I\sigma}] \quad (1.51)$$

donde $n_{mm'}^{I\sigma}$ es la matriz de ocupación de los orbitales atómicos de los átomos fuertemente correlacionados en el sitio I con espín σ . El funcional E^{dc} es un potencial que depende de la traza de la matriz de ocupación y que elimina el doble conteo contenido al momento de analizar la correlación de los electrones en el funcional de Hubbard, que incluye también la energía de interacción ya analizada por el modelo DFT. Este término modela la contribución al modelo DFT de los electrones correlacionados como una aproximación de campo medio del funcional de Hubbard [14].

Para el cálculo de la matriz de ocupación del cual depende el funcional de Hubbard, se usa la proyección de los orbitales de Kohn-Sham ocupadas(ψ_{kn}^σ) en los estados de un conjunto de bases localizadas (ϕ_m^I):

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,n} f_{kn}^\sigma \langle \psi_{kn}^\sigma | \phi_{m'}^I \rangle \langle \phi_m^I | \psi_{kn}^\sigma \rangle \quad (1.52)$$

donde f_{kn}^σ es la ocupación de Fermi-Dirac en los estados de Kohn-Sham con vector de onda

\mathbf{k} e índice de la banda n . ϕ_m^I es el estado en el m -ésimo orbital atómico en el sitio I, y $\psi_{\nu\mu}$ es la función de onda electrónica correspondiente al estado (\mathbf{k}, n) con espín σ [14].

Una formulación simple para el Funcional de la energía de Hubbard en la ecuación 1.51 es:

$$\begin{aligned} E_U[n_{mm'}^{I\sigma}] &= E^{Hubbard}[n_{mm'}^{I\sigma}] + E^{dc}[n^{I\sigma}] \\ &= \sum_I \frac{U^I}{2} \left[(n^I)^2 - \sum_\sigma \text{Tr}[(n_{mm'}^{I\sigma})^2] \right] - \sum_I \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \\ &= \sum_{I,\sigma} \frac{U^I}{2} \text{Tr}[n_{mm'}^{I\sigma} (1 - n_{mm'}^{I\sigma})] \end{aligned} \quad (1.53)$$

donde $n^I = \sum_{m,\sigma} n_{mm}^{I\sigma}$ y U^I es el parámetro de Hubbard en el sitio I.

1.6 Materiales Multiferroicos

Los materiales multiferroicos son aquellos que presentan simultaneamente *ferroeléctricidad*, *ferromagnetismo* y *piezoelectricidad o ferrotoroicidad*. Las dos primeras se describen como la presencia de polarización o magnetización sin la presencia de un campo eléctrico o magnético externo, respectivamente; además de poder invertirse dicha polarización (o magnetización) ante la presencia de un campo lo suficientemente externo fuerte. La última se describe como generación de diferencia de potencial en un cristal al ser sometido a una deformación debido a una fuerza externa (o viceversa).

Estas propiedades en materiales que puedan tener más de una en una sola fase, volviéndolos multifuncionales; en especial la ferroeléctricidad y el ferromagnetismo, han hecho en los últimos años el estudio se enfoque en dichos compuestos y en mejorar estas propiedades. En particular, un grupo de materiales que presentan multiferroicidad son algunos compuestos con estructura de tipo *perovskita* las cuales tienen una estructura del tipo ABX_3 ; donde A y B son cationes; usualmente metálicos y X un anión, usualmente el oxígeno. La estructura cristalina ideal de una perovskita es cúbica, como se muestra en la figura 1.4 [15].

Estas propiedades han motivado a que se estudien las aplicaciones de estos materiales como memorias ferroeléctricas (FeRAMs) y ferromagnéticas (MRAMs) en la que exhiben un alta capacidad de escritura y lectura, respectivamente; así, tener un material que pueda ser multifuncional se ha vuelto de interés para la nueva generación de memorias; uno de los materiales que han tomado relevancia en esta área es el BiFeO_3 [15].

Por otro lado, algunos materiales, como el $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ o el CaTiO_3 , ya están siendo utilizados como materiales piezoelectricos en la industria. Recientes investigaciones han orientado su foco a piezoelectricos que puedan conservar sus propiedades a altas temperaturas; aquí, materiales como el BiFeO_3 ha obtenido relevancia al tener una temperatura de Curie de $T_c \approx 827^\circ\text{C}$ [16]

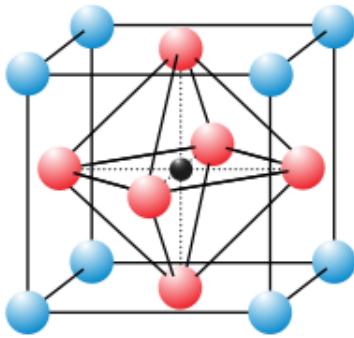


Figura 1.4: Estructura cristalina cúbica de la perovkita ABX_3 , donde A es representado por los átomos de color azul; B, por los átomos de color negro y X, por los átomos de color rojo.

1.7 Propiedades ferroeléctricas en el BiFeO_3

El BiFeO_3 o BFO es un sólido cristalino de tipo *perovskita*, cuya estructura a temperatura ambiente es rombohédrica, del grupo espacial R3c. En la figura 1.5 se muestra la estructura cristalina del BFO; como se puede observar, para una temperatura cercana a la temperatura ambiente, esta tiene una distorsión a lo largo de eje [111].

Como se mencionó anteriormente, este material es uno de los más prometedores como material multiferrílico, teniendo una temperatura de Neel de $T_N \approx 640\text{ K}$ ($367\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una temperatura de Curie de $T_C \approx 1100\text{ K}$ ($827\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además exhibe una valor alto para su polarización espontánea a lo largo del eje [111] (P_s $50 - 60\text{ }\mu\text{C/cm}^2$) [17].

La polarización espontánea en el BiFeO_3 puede explicarse a partir de la distorsión ocurrida en su estructura cristalina a largo del eje [111]. La estructura octaédrica conformada por los átomos de oxígeno, con el átomo de Bi en el centro, sufre una rotación con respecto a la estructura cúbica ideal. Esto ocurre debido a la diferencia de los tamaños de los iones metálicos.

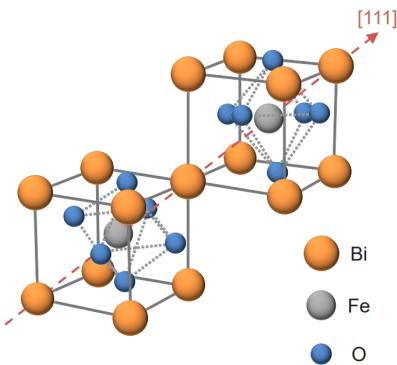


Figura 1.5: Estructura del BiFeO_3 . Se muestra una distorsión en la dirección del plano (111)

1.7.1 Propiedades magnéticas de BiFeO_3

Los materiales multiferroicos pueden poseer las siguientes propiedades magnéticas: **ferromagnetismo** y **antiferromagnetismo**. El *ferromagnetismo* se define como la presencia de un momento magnético permanente en un material cristalino; aún en ausencia de un campo magnético externo que, además, al ser sometido a un campo magnético lo suficientemente fuerte se le puede invertir la dirección de dicho momento magnético. Estas características suelen estar presentes en metales de transición como el hierro o el cobalto; además de en tierras raras.

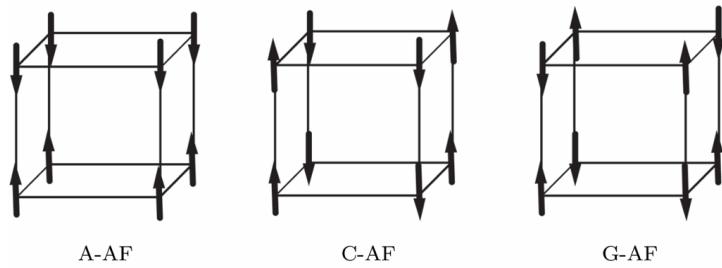


Figura 1.6: Se muestra un esquema de los ordenamientos antiferromagnéticos (AF). **Tipo A**: intraplanos ferromagnéticos e interplanos antiferromagnéticos, **tipo C**: intraplanos antiferromagnéticos e interplanos ferromagnéticos y **tipo G**: intraplanos e interplanos ferromagnéticos. [2].

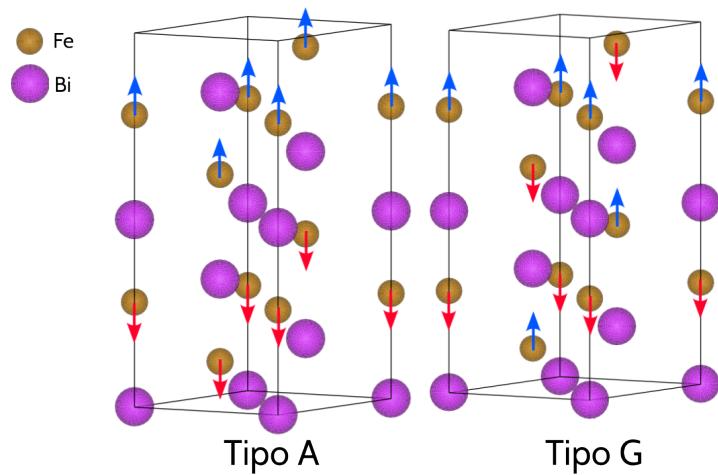


Figura 1.7: Arreglos antiferromagnéticos de la ferrita de bismuto. Las flechas azules corresponden a un spin up y las rojas, a un espín down. Se han omitido los átomos de oxígeno en la figura.

Se puede explicar el fenómeno de ferromagnetismo con el concepto de *dominios magnéticos*, los cuales son volúmenes donde la magnetización de cada dominio es aleatoria con respecto

al resto, pero que, a nivel macroscópico resulta en una magnetización resultante distinta de cero. La inversión de la magnetización frente a un campo magnético externo se explica como la alineación de la dirección de los dominios magnéticos en la dirección de dicho campo. Estos dominios poseen una magnetización permanente, con lo cual, la dirección de la magnetización total no regresa a su dirección de antes de aplicar el campo magnético, sino que conserva una magnetización espontánea igual pero de dirección contraria.

El antiferromagnetismo se describe como un conjunto de subredes ferroeléctricas cuyas direcciones de su magnetización total son antiparalelas entre sí. La magnitud de la magnetización de estas subredes son iguales y, al estar alternadas las subredes, la magnetización total sobre el cristal se anula. Los materiales ferromagnéticos suelen tener algún tipo de ordenamiento entre los mostrados en la figura 1.6

La ferrita de bismuto posee dos tipos de ordenamiento antiferromagnéticos posibles: el tipo A y el tipo G, como se muestra en la figura 1.7.

Capítulo 2

Métodos computacionales en Quantum Espresso

El método de auto-consistencia desarrollado por Kohn-Sham nos permite resolver las ecuaciones 1.25 utilizando métodos computacionales. En este trabajo se presenta el uso de Quantum ESPRESSO [7], un paquete de simulación basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En este capítulo, se explicarán las consideraciones computacionales que utiliza Quantum ESPRESSO.

2.1 Espacio recíproco y puntos K

Los cálculos realizados en Quantum ESPRESSO no se realizan sobre el espacio físico tridimensional, donde son definidos las posiciones atómicas y los parámetros de red, sino en el espacio recíproco. En esta sección se abordará los conceptos necesarios para comprender la relación de este espacio con los cálculos DFT, y en particular, su relación con la convergencia numérica.

2.1.1 Ondas planas y la zona de Brillouin

La teoría del funcional de densidad, aunque no se limita al estudio de sólidos, sí compone a la mayoría de su área de estudio, por tanto nos centraremos en arreglos de átomos que tengan una periodicidad en el espacio, definidos por los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 . Si resolvemos la ecuación de Schrödinger para este sistema periódico llegamos a una solución que satisface el teorema de Bloch, que establece que las funciones de onda deben ser combinaciones lineales de funciones $\Phi_{\mathbf{k}(\mathbf{r})}$, las cuales se expresan como

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ guarda la periodicidad de la red, es decir

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son enteros cualesquiera. El teorema de Bloch nos indica que podemos resolver la ecuación de Schrödinger independiente de cada valor \mathbf{k} . Esto mismo es igualmente

válido para las ecuaciones de KS (1.25) [3].

Por simplicidad, se decide resolver la ecuación de Schrödinger en función de \mathbf{k} (espacio recíproco o espacio \mathbf{k}) en lugar de \mathbf{r} (espacio real). En el espacio recíproco, los vectores de red recíproca, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 , se definen con la condición $a_i \cdot b_i = \delta_{ij}$, es decir

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (2.3)$$

Esta relación nos indica, además, que un cristal cuyos parámetros de red en el espacio real tenga un módulo grande, le corresponderá un parámetro de red en el espacio recíproco de valor pequeño.

Normalmente, la celda utilizada es una supercelda que contiene la mínima cantidad de átomos que definen a un sólido; sin embargo también podemos utilizar una celda primitiva que minimiza el volumen de la celda, esta es como celda de *Wigner-Seitz*. Así mismo, se puede definir una celda primitiva en el espacio recíproco, conocido como *zona de Brillouin*. La zona de Brillouin juega un rol muy importante en la teoría de bandas. Varios puntos en la zona de Brilloin suelen tener nomenclatura específica, una de estas corresponde al punto $\mathbf{k} = 0$, etiquetado con el símbolo Γ . La relación entre el volumen la zona de Brillouin y el volumen de la celda de Wigner-Seitz, según [3], es

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{WS}} \quad (2.4)$$

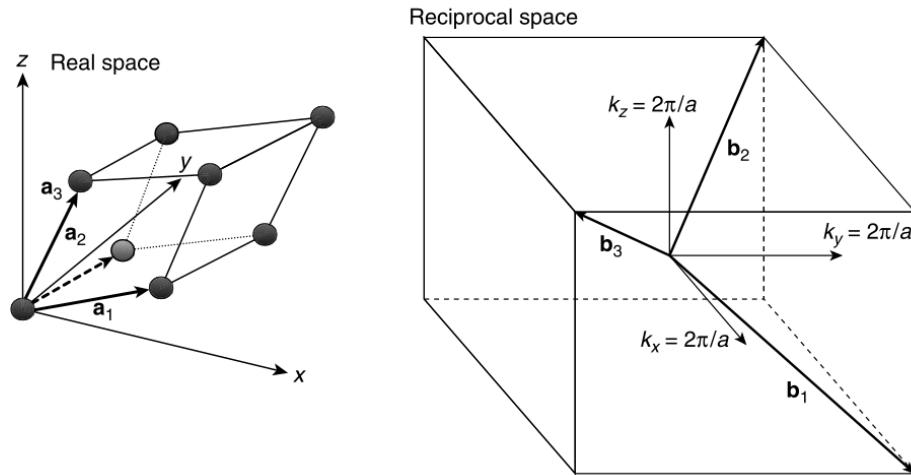


Figura 2.1: Representación del espacio real y el espacio recíproco para una celda primitiva fcc [3].

2.1.2 Integrales en el espacio recíproco

La razón por que la zona de Brillouin es importante para los cálculos de DFT es debido a que las integrales se pueden reducir a la forma

$$g = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.5)$$

Estas integrales se evalúan sobre todos los posibles valores de \mathbf{k} sobre la zona de Brillouin, lo cual reduce a una evaluación de una integral del tipo $\int_1^1 f(x) dx$. Esta integral puede ser evaluada numéricamente escribiéndola de la forma [3]:

$$\int_1^1 f(x) dx \approx \sum_{j=1}^n c_j f(x_j) \quad (2.6)$$

diferentes métodos existen para definir el tipo de aproximación se va a realizar. La más común es usar **cuadratura gaussiana**, donde x_i corresponden a las raíces de los polinomios de Legendre de grado n y donde c_i se define como los pesos, calculados usando el método de Gauss-Legendre:

$$c_i = \frac{2}{(1 - x_i^2)[P'_n(x_i)]^2} \quad (2.7)$$

La elección de la precisión de la aproximación para el cálculo de las integrales se vuelve de suma importancia dado que esta defina la exactitud de los cálculos y el tiempo de simulación.

2.1.3 Elección de la grilla de punto K en la zona de Brillouin

Quantum ESPRESSO utiliza el método desarrollado por Monkhorst y Pack en 1976 para el cálculo de número de puntos K en la zona de Brillouin; para ello se requiere de la elección de la cantidad de puntos k serán usados para cada una de las direcciones de los ejes en el espacio recíproco. Cómo se mencionó anteriormente, dado que un parámetro de red grande corresponde a un parámetro de red en el espacio recíproco pequeño, y viceversa, entonces para valores grandes de los parámetros de red corresponden a pocos puntos k en dicha dirección en el espacio recíproco, y viceversa. Se suele usar la notación $K_1 \times K_2 \times K_3$ para representar la densidad de puntos k utilizados. El método de Monkhorst y Pack utiliza las simetrías de la red para así evaluar una porción reducida en el espacio recíproco equivalente, a este espacio se le conoce como zona de Brillouin irreductible (IBZ).

En la práctica, pese a que valores más grande de K_i nos da cálculos más precisos, existe un valor, llamado valor de convergencia, K_{conv} , para el cual, valores más grande no representa una mejora significativa en la precisión de los cálculos, por tanto es importante calcular este valor de convergencia antes de emprender cualquier simulación y no desperdiciar recursos computacionales y tiempo de cálculo. La manera más común para calcular este valor es hacer diferentes cálculos de auto-consistencia para diferentes densidades de puntos k y hallar la convergencia de la energía total [3].

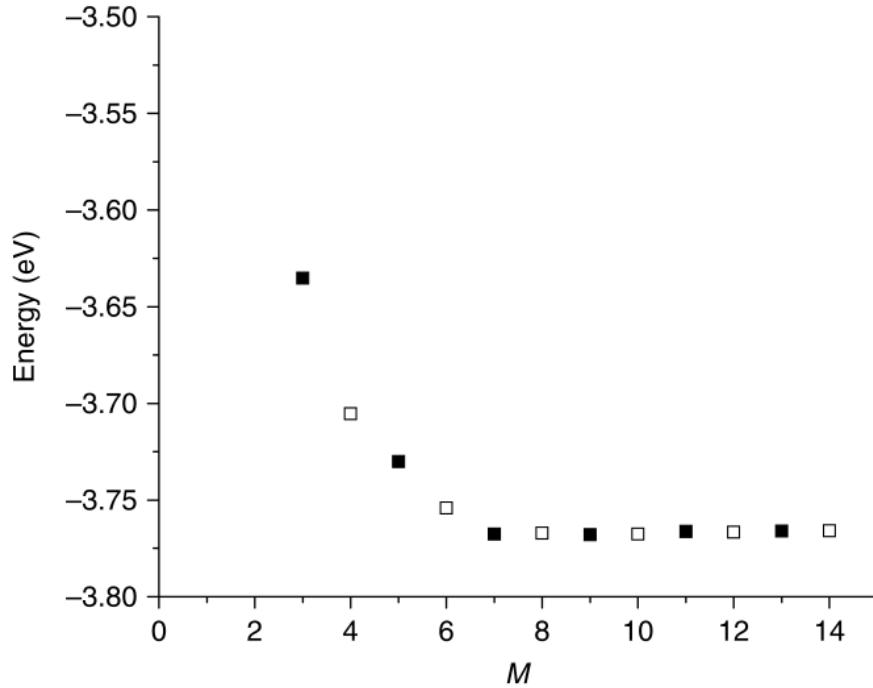


Figura 2.2: Energía total (por átomo) para el Cu calculadas en función de M , usando una densidad de puntos \mathbf{k} igual a $M \times M \times M$ [3].

2.2 Energía de corte

Como se discutió previamente, el teorema de Bloch nos dice que la solución de la ecuación de Schrödinger para una supercelda tiene la forma de:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es la función de Bloch, la cual guarda la periodicidad de la red; esto significa que podemos expandir a esta función en términos de un conjunto de ondas planas:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.9)$$

donde la sumatoria se realiza a lo largo de los vectores definidos como $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, siendo m_i números enteros [3]. Estos vectores corresponden al vector de onda en el espacio recíproco y cumple la relación

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{G} = 2\pi m_i \quad (2.10)$$

donde \mathbf{a}_i es un vector de la red cualquiera. Combinando la ecuación 2.9 y 2.10 obtenemos la siguiente expresión para la función de onda

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.11)$$

Esto es, básicamente, una expansión de serie de Fourier para una función periódica en términos de ondas planas, conocido como **expansión de onda plana** [1]. Si analizamos la expresión 2.11, significa que evaluamos para cada punto \mathbf{k} y sumamos sobre todos los vectores \mathbf{G} en el espacio recíproco.

Supongamos un hamiltoniano de la forma

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Los cuales los dos términos corresponden a la energía cinética y a la energía potencial, respectivamente. Estos operadores satisfacen la periodicidad en la celda unitaria, por tanto podemos expandir $V(\mathbf{r})$ según la expansión de onda plana como

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}}, \text{ donde } V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{N_u} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{Gr}'} \quad (2.13)$$

La integración en \mathbf{r}' se toma sobre todo el cristal y N_u denota el número de celdas unitarias en el cristal. Substituyendo las expansiones de onda plana en la ecuación de Schrödinger, obtenemos

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}''} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \mathbf{G}'')\mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

En el segundo término, al tomar $\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' = \mathbf{G}$ y seleccionar el término $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}$, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 C_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G} - \mathbf{G}''} C_{\mathbf{G}''} = E C_{\mathbf{G}}. \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 es un sistema de ecuaciones simultáneas para obtener los coeficientes $C_{\mathbf{G}}$. [1]

La ventaja de expresar la función de onda como una expansión de ondas planas y hacer los cálculos en el espacio recíproco recae en el hecho que, al reemplazar la ecuación 2.11 en la ecuación de Schrödinger, la energía cinética se transforma en

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.16)$$

Con esto, se puede establecer una **energía de corte** bajo el argumento de que las ondas de energías más bajas son más significativas, físicamente, que las de energía más altas; así se define la energía de corte como

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (2.17)$$

De esta manera, la ecuación 2.11, cuyo cálculo dependía de una sumatoria infinita sobre \mathbf{G} , se reduce a

$$\Phi_{\mathbf{k}(\mathbf{r})} = \sum_{|\mathbf{G} + \mathbf{k}| < G_{cut}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.18)$$

En el cálculo real, definimos una matriz hamiltoniana $N \times N$ como:

$$H_{\mathbf{GG}'} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2, & \text{si } (\mathbf{G} = \mathbf{G}') \\ V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, & \text{si } (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}') \end{cases} \quad (2.19)$$

La ecuación 2.15 se puede expresar como una ecuación matricial $HC = EC$, donde los valores propios E y los vectores propios C se obtienen diagonalizando la matriz mediante cálculos numéricos.

La selección de la energía de corte depende también del pseudopotencial elegido para cada átomo. Como se muestra en la ecuación 2.14, el elemento fuera de la diagonal de la matriz hamiltoniana es la transformada de Fourier del potencial cristalino V , que es la suma de los potenciales atómicos. Usar el potencial atómico real implica un gran potencial de Coulomb, $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, cuya transformada de Fourier es $1/|\mathbf{G}|^2$, una función que decrece lentamente en comparación con $\exp(-C|\mathbf{G}|)$. Por lo tanto, no es recomendable usar el potencial atómico real en la expansión en ondas planas [1].

Cabe destacar que se usa a la energía de corte como parámetro y no el vector de onda recíproco de corte porque el primero nos permite hacer comparaciones entre estructuras con diferentes cantidad de átomos. La determinación de la energía de corte es similar a la que se realiza para los puntos K: se fija una densidad de puntos k y se varía la energía de corte hasta obtener una convergencia en la energía total calculada, como se muestra en la figura 2.3.

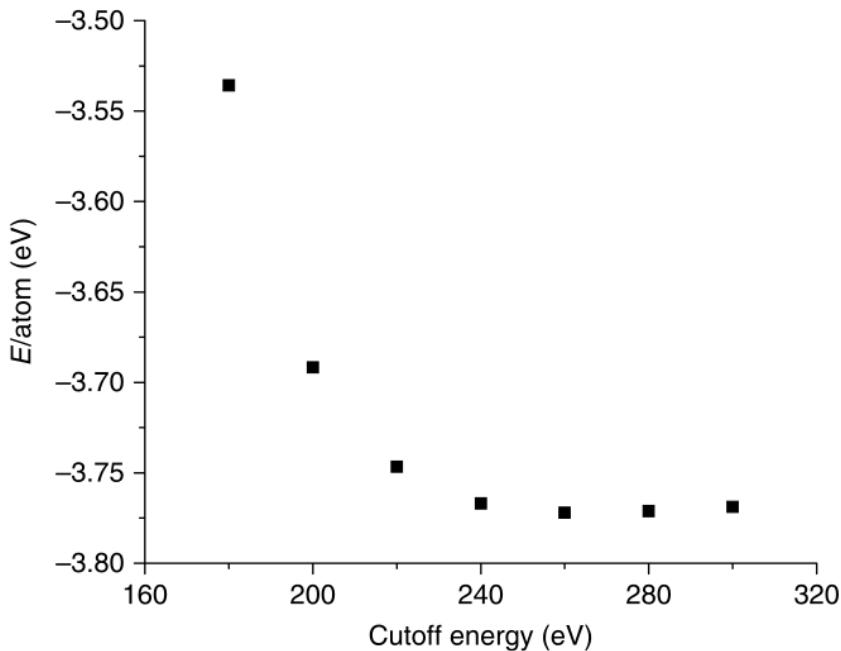


Figura 2.3: Energía por átomo de una estructura de Cu fcc con una constante de red de 3.64 Å usando $12 \times 12 \times 12$ para la densidad de puntos k en función de la energía de corte [3].

2.2.1 Pseudo Potenciales

Cómo se mencionó, se va a buscar definir el potencial del Hamiltoniano en función de una serie de ondas planas, sin embargo, nos vemos con el problema de funciones de onda de energía baja tienen un frecuencia muy alta, es decir, las funciones de onda cerca al núcleo requerirá muchas ondas planas para poder aproximar sus comportamiento oscilatorio, haciendo que la energía de corte sea muy alta. La oscilación de la función de onda está relacionada con los electrones centrales fuertemente ligados al núcleo. Por otro lado, desde una vista física, los electrones centrales no son especialmente importantes para predecir las propiedades químicas y las interacciones entre átomos como lo son los electrones de valencia. Así, se define un potencial que es más suave en la zona interna de la nube electrónica e igual a la real para los electrones de valencia, lo cual produce una pseudo función de onda que requiere una menor cantidad de ondas planas para ser aproximadas. Este potencial se conoce como *pseudo-potencial* (véase figura 2.4). Esta pseudo función es mucho más fácil de expandir por ondas planas y requiere una energía de corte mucho menor [4].

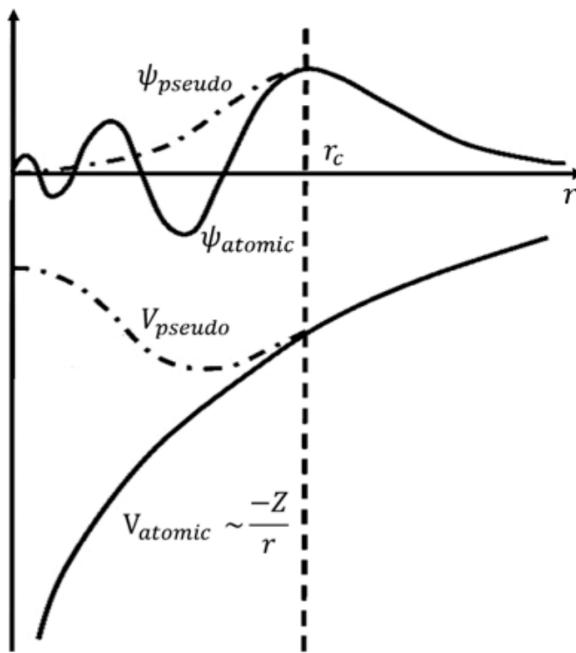


Figura 2.4: Representación esquemática de un pseudo potencial y una pseudo función de onda en comparación del potencial y la función de onda real, donde $r \leq r_c$ define la región interna electrónica [4]

Este tipo de aproximación se le conoce como **aproximación de núcleo congelado** (*frozen core approximation*). Los cálculos que no incluyen este tipo de aproximación se le conoce como **cálculos de todos los electrones** (*all-electrons calculation*) y es mucho más usado debido a su costo computacional. Los pseudo-potenciales consideran un átomo aislado, sin embargo, debe ser igualmente válido para el mismo átomo en cualquier entorno físico sin necesidad de ajustar el pseudo-potencial. Esta propiedad es denominada como *transferibilidad*.

daddel pseudo-potencial [3].

Los pseudo-potenciales se pueden clasificar, a grandes rasgos, en dos tipos: pseudo-potenciales **duros** y pseudo-potenciales **suaves**. Los pseudo-potenciales duros otorgan mayor precisión en los cálculos a costo de valores de energía de corte altos. En cambio, los pseudo-potenciales suaves requieren un menor valor de energía de corte, sin embargo obtiene menor precisión a cambio de una mayor eficiencia computacional.

El método más ampliamente utilizado es el descrito por Vanderbilt [18] en 1990; estos son conocidos como los *pseudo-potenciales ultrablandos (ultrasoft pseudopotentials, USPPs)*, los cuales requieren una menor energía comparada con otros métodos. Estos pseudo-potenciales tienen la desventaja de necesitar varios parámetros experimentales para construirlos; sin embargo, los programas de DFT actuales solo incluyen USPPs cuidadosamente desarrollados y probados, pero en algunos casos incluyen múltiples USPPs con distintos grados de suavidad para ciertos elementos.

2.3 Determinación de potencial de Hubbard

Para la determinación del parámetro de Hubbard Cococcioni y Gironcoli proponen, en 2005, un método mediante métodos perturbativos para calcular dicho parámetro conocido como **método de respuesta lineal** [19].

Este método propone el parámetro de Hubbard puede calcularse mediante el cálculo de la función de respuesta χ :

$$\chi = \frac{\partial n^I}{\partial \alpha} \quad (2.20)$$

donde n^I es la matriz de ocupación y α una pequeña perturbación sobre un sistema conocido previamente. En general χ es una matriz de respuestas, pero para un único sitio I es un valor escalar. El parámetro de Hubbard está dado por la relación

$$U = \chi_0^{-1} - \chi_{-1} \quad (2.21)$$

donde χ_0 mide la respuesta del sistema que tiene en cuenta la rehibridización de los estados electrónicos ante la perturbación. Este término debe ser restado para eliminar contribuciones cinéticas no relacionadas con la interacción electrón-electrón que corresponden al término χ [14].

El método para poder calcular el parámetro de Hubbard usando el paquete Quantum Espresso es hacer el cálculo de autoconscientencia para un sistema sin perturbar y con un parámetro de Hubbard fijado en 0. Posteriormente se realiza una pequeña perturbación α , usualmente entre -0.1 Ry y 0.1 Ry. El número de estados ocupados luego de la primera iteración luego de realizar cada perturbación corresponde a valores de la función χ_0 y el número de estados de convergencia después de cada perturbación corresponde a valores de la función χ . Ambos tienen una relación lineal con respecto a la perturbación, como se muestra en la figura 2.5.

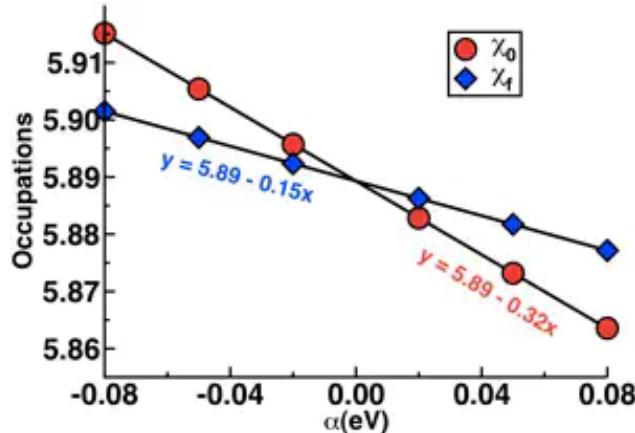


Figura 2.5: Relación entre las funciones de respuesta y la perturbación α . Recuperado de [5]

Como se observa en la ecuación 2.20, el número de ocupaciones se puede escribir como:

$$n = \chi\alpha + c \quad (2.22)$$

donde c es una constante. De los datos obtenidos luego de hacer la perturbación se puede calcular los valores de χ y χ_0 mediante la pendiente de las rectas obtenidas y, finalmente, se calcularía el parámetro de Hubbard mediante la ecuación 2.21.

2.4 Teoría de la Polarización

2.4.1 Polarización en sólidos

Se puede definir a la polarización como una magnitud que cuantifica la distancia que existe entre una carga positiva y otra negativa, $p = qd$, donde q es la carga y d la distancia que separa a dichas cargas. Para un conjunto de cargas, la polarización se define como

$$\mathbf{p} = \sum_n q_n \mathbf{r}_n \quad (2.23)$$

donde q_n es la carga y r_i es el vector desde un punto de referencia hacia la carga q_n . Para el caso de una distribución continua de cargas, el momento eléctrico total es una integral sobre de la carga sobre el volumen V que encierra a las cargas:

$$\mathbf{p} = \int_V q(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3 \mathbf{r} \quad (2.24)$$

donde $q(\mathbf{r})$ es la distribución de carga en la posición \mathbf{r} , el cual es definido sobre un punto de referencia.

Este razonamiento se complica al querer extenderlo a sólidos volumétricos. La forma usual de definir cantidades intrínsecas en sistemas macroscópicos es introducir la magnitud de *densidad*

polarización volumétrica, esta aproximación se conoce como el modelo de Clausius-Mossotti (CM) [20], la cual asume que se puede dividir al cristal en pequeños volúmenes, definiendo en cada uno una polarización volumétrica y luego sumando sobre todas los volúmenes; sobre cada volumen la polarización se calcula con la ecuación

$$\mathbf{p}_{vol} = \frac{1}{V} \int_V q(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Sin embargo, para materiales Ferroeléctricos, donde los enlaces interatómicos suelen ser tanto covalentes como iónicos, este modelo no logra predecir correctamente la polarización macroscópica dado que no es posible particionar el cristal en volúmenes no arbitrarios con polarización localizada. Además, para materiales completamente covalentes, donde la densidad de carga está completamente deslocalizada, en modelo de CM no puede predecir correctamente los valores experimentales.

Vanderbilt y Resta [20] demuestran que no es posible definir la polarización únicamente en función de la densidad de carga inducida, es decir, no se puede definir la polarización como

$$\mathbf{p}_{cell} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} q(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3\mathbf{r} \quad o \quad \nabla \cdot \mathbf{p}_{micro}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

donde la primera considera la polarización sobre una celda unitaria y la segunda define una polarización microscópica. No obstante, cada aproximación presenta problemas para ciertos casos; el primero depende de la forma de la celda elegida, solo funcionando en el caso extremo donde se pueda encontrar zonas de carga cero en el cristal que delimitarían el volumen donde se calcularía la integral. La segunda presenta un problema dado que cualquier campo con divergencia nula, o cualquier vector constante, puede ser sumado a \mathbf{p}_{micro} sin afectar al otro lado de la ecuación.

Esto llevó que, en los años de 1990 desarrollar una nueva teoría de la polarización que introduce cantidades como las fases de Berry y las funciones de Wannier [20].

2.4.2 Teoría de la Fase de Berry para la Polarización Macroscópica

La contribución electrónica al cambio en polarización, \mathbf{p}_e , puede tratarse como una fase de Berry de la función de onda de valencia. El cambio en polarización durante una transformación adiabática desde una estructura no polar hacia una estructura polar se expresa como [4]:

$$\Delta \mathbf{p}_e = \mathbf{p}_{e, \text{polar}} - \mathbf{p}_{e, \text{non-polar}}, \quad (2.27)$$

donde \mathbf{p}_e está dado por:

$$\mathbf{p}_e = -\frac{ief}{\Omega_0} \sum_{n=1}^N \int_{BZ} \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle d^3k. \quad (2.28)$$

En esta expresión, Ω_0 es el volumen de la celda unitaria, f es el número de ocupación de los estados de valencia, N es el número de bandas ocupadas, y u_{nk} representa la parte periódica de la función de Bloch ψ_{nk} .

Reformulando en términos de funciones de Wannier localizadas, la polarización electrónica puede escribirse como:

$$\mathbf{p}_e = -\frac{ef}{\Omega_0} \sum_{n=1}^N \langle W_n | \mathbf{r} | W_n \rangle, \quad (2.29)$$

donde W_n es la función de Wannier asociada a la banda n . El centro de Wannier, que representa la posición promedio de los electrones en una función de Wannier, se define como:

$$\mathbf{r}_n = \langle W_n | \mathbf{r} | W_n \rangle. \quad (2.30)$$

Un aspecto importante de esta teoría es que los valores de polarización obtenidos mediante cálculos están definidos únicamente módulo un “cuanto de polarización”. Esto implica que solo los cambios en polarización dentro de la misma rama del valor cuántico representan valores físicos significativos.

En particular, la polarización espontánea en materiales ferroeléctricos se interpreta a menudo como el cambio en polarización entre dos estados de simetría rota equivalentes (enantiomorfos). Además, esta teoría establece que el flujo de corriente adiabático en el interior del cristal durante un proceso de polarización es clave para evaluar cambios en la polarización, independientemente de las contribuciones superficiales, es decir, ninguna carga puede atravesar el volumen en cuestión [20].

Finalmente, en aplicaciones prácticas, la formulación discreta en el espacio \mathbf{k} , que utiliza sumas finitas en lugar de integrales, es común. Este enfoque aprovecha la continuidad de las fases de Berry para realizar cálculos numéricos eficientes y robustos [4, 20].

2.5 Cálculos computacionales

Quantum ESPRESSO(QE) nos permite realizar diversos cálculos en base a primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad para sólidos cristalinos, para ello, QE cuenta con diversos paquetes:

pw.x: El paquete PWscf(Plane-Wave Self-Consistent Field) es el componente principal de QE que suele ser el cálculo previo para la mayoría de otros cálculos posteriores y se accede mediante el programa **pw.x**. Este programa se basa en el método de auto consistencia mostrado en el esquema en la figura 1.1, usando un conjunto de bases planas para la expansión de la función de onda y pseudo-potenciales. Este paquete nos permite calcular, según el manual de uso [21]:

- Energía basal y orbitales de Kohn-Sham considerando cada electrón en un átomo de hidrógeno(*one-electron orbitals*), fuerzas atómicas, estrés intrínseco.
- Optimización estructural.

- Dinámica Molecular.
- Polarización espontánea (y magnetización orbital) mediante la fase de Berry, entre otros.

Pwscf funciona tanto en materiales aislantes como en metales, para cualquier estructura cristalina, para diversos funcionales de intercambio-correlación (los cuales incluyen espín polarizado, DFT+U, meta-GGA, y funcionales no locales e híbridos); para pseudo-potenciales no conservativos, pseudo-potenciales ultrasuaves o pseudo.potenciales que implementen el método de proyección de onda aumentadas. También tiene implementada la simulación de magnetismo no colineal e interacciones espín-órbita.

Los siguientes programas son paquetes orientados en cálculos más específicos y especializados o paquetes de posprocesamiento:

bands.x: Este programa se utiliza para procesar los resultados de un cálculo no autos consistente (NSCF) y generar los datos necesarios para el diagrama de bandas electrónicas. Organiza las energías de los estados electrónicos a lo largo de trayectorias de alta simetría en el espacio recíproco, permitiendo visualizar la estructura de bandas del material.

projwfc.x: Permite proyectar los estados electrónicos calculados en los orbitales atómicos específicos, como s, p, d o f. Este programa es crucial para analizar la densidad de estados proyectada (PDOS) y comprender la contribución individual de cada átomo u orbital al comportamiento electrónico del sistema.

plotband.x: Es una herramienta de post-procesamiento que toma los resultados generados por bands.x y crea un gráfico visual del diagrama de bandas electrónicas. Facilita la identificación de características clave, como las brechas de energía y las transiciones electrónicas.

dos.x: Se utiliza para calcular la densidad de estados (DOS) total a partir de un cálculo no autos consistente (NSCF). Este programa proporciona información sobre la distribución de los estados electrónicos en función de la energía, lo que es esencial para estudiar propiedades como la conductividad y las transiciones electrónicas.

pp.x: Este programa permite calcular diversas propiedades a partir de la densidad electrónica obtenida, como la carga electrónica integrada, el potencial electrostático y el potencial de intercambio-corrección. También puede generar datos para visualizar planos de densidad electrónica.

plotrho.x: Se usa para graficar mapas de densidad electrónica en planos bidimensionales. A partir de los resultados generados por pp.x, este programa facilita el análisis visual de la distribución de carga y permite estudiar enlaces químicos, regiones de acumulación de carga, y defectos estructurales.

epsilon.x: Este programa calcula las propiedades dieléctricas del sistema, incluyendo la constante dieléctrica estática y dependiente de la frecuencia. Es fundamental para analizar la respuesta óptica y electrónica del material frente a perturbaciones externas, como campos eléctricos.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Optimización de parámetros iniciales

Un paso previo a la simulación computacional es obtener los parámetros necesarios para poder utilizar el programa de simulación, los cuales puedes ser obtenidos de diferentes manera (información bibliográfica, generador de archivos INPUT para el programa en cuestión, entre otros). En este caso se utilizó el archivo CIF extraído de [22] y, usando el programa *cif2cell* [23], se obtuvo un archivo a modo de plantilla para el archivo de entrada con los parámetros necesarios (posiciones atómicas fraccionarias, estructura cristalina y parámetros de red). En estos se establecieron las direcciones del espín de cada átomo de hierro de modo de obtener dos archivos de entrada, uno para el arreglo antiferromagnético de tipo A y otro para el arreglo antiferromagnético tipo G.

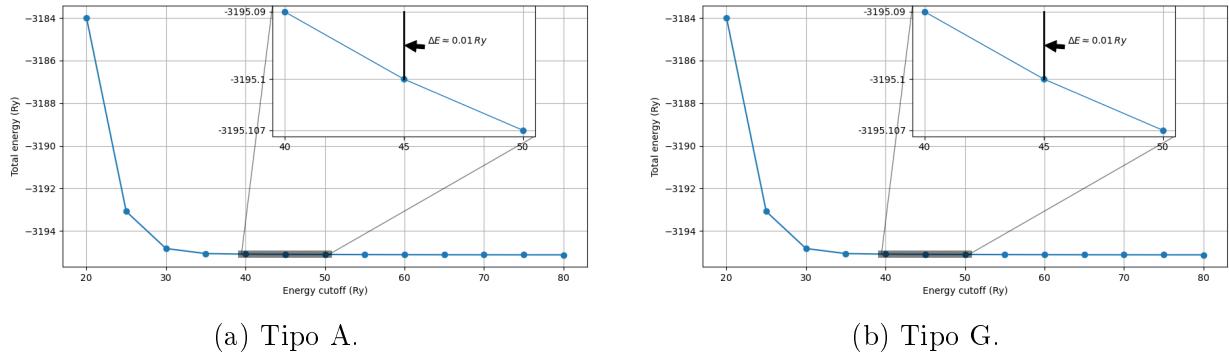


Figura 3.1: Convergencia de la energía total del sistema en el estado basal para valores de energía de corte desde 20 Ry hasta 80 Ry. La convergencia se encontró en 40 Ry, con una tolerancia de energía menor a 0.01 Ry, correspondiente a un error relativo del $3 \times 10^{-4} \%$ respecto al valor de energía convergente. Esto se muestra para los arreglos antiferromagnéticos de tipo A y tipo G, respectivamente.

Se utilizaron pseudo-potenciales ultra suaves para todos los átomos que componen al BiFeO_3 : `o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF`, `bi_pbe_v1.uspp.F.UPF` y `fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF`, el cuál usa

el pseudo potencial de GGA-PBE [18]. Estos pseudo potenciales utilizan 15 electrones de valencia para el Bi ($5d^{10}6s^26p^3$), 14 electrones de valencia para el Fe ($3p^63d^64s^2$) y 6 para el O ($2s^22p^4$). La tolerancia para la energía, para todos los cálculos realizados, es de 10^{-7} eV. Posteriormente se obtuvieron, mediante un proceso de convergencia, la energía de corte y la malla de puntos k más óptimo. Para la obtención de la energía de corte se fijó una malla de puntos k de dimensiones de $2\times 2\times 1$ y se varió la energía de corte variándolo entre 20 y 80 Ry con un paso de 5 Ry. Se determinó la energía de corte de convergencia cuando el cambio entre la energía total sea menor a 0.01Ry, el cual representa alrededor de $3 \times 10^{-4}\%$ de error porcentual. En la figura 3.1 se muestran las curvas de energía total en función de la energía de corte para cada uno de los arreglos para el BiFeO₃. Los valores obtenidos en ambos casos es de una energía de corte de 40Ry(~ 544 eV).

Fijando esta energía de corte, podemos analizar la densidad de puntos k de convergencia, variando las dimensiones según el conjunto: $\{1\times 1\times 1, 2\times 2\times 1, 3\times 3\times 2, \dots, 6\times 6\times 5\}$, donde la tercera dimensión tiene un valor menor debido a que el parámetro de red en el espacio recíproco del parámetro b_3 tiene un valor menor en comparación a los parámetros de red b_1 y b_2 . De manera similar a la obtención de la energía de corte, se consideró una tolerancia de 0.01 Ry para la variación de la energía total. En la figura 3.2 se muestra las curvas de energía total en función de la densidad de la malla de puntos k.

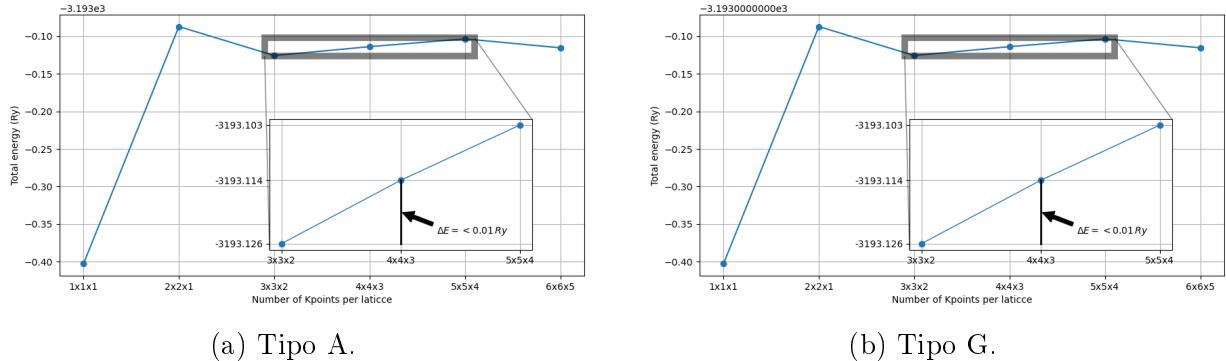


Figura 3.2: Se muestra la convergencia de la energía total del sistema en el estado basal para valores para la dimensión de los puntos K, que van desde $1\times 1\times 1$, $2\times 2\times 1$, $3\times 3\times 2$, $4\times 4\times 3$, $5\times 5\times 4$ y $6\times 6\times 5$. Se encontró la convergencia para las dimensiones de $3\times 3\times 2$ con una tolerancia para la energía menor 0.01 Ry que corresponde a $3 \times 10^{-4}\%$ de error relativo al valor de energía de convergencia. Esto se muestra para los arreglos antiferromagnéticos de tipo A y tipo G, respectivamente.

3.2 Optimización estructural

Usando los parámetros de convergencia obtenidos para la energía de corte, 40 Ry y la dimensión de la grilla de puntos K, $3\times 3\times 2$ calculamos los parámetros de red que minimizan la energía del sistema y, además, minimizan las fuerzas interatómicas. Los criterios de convergencia que se usaron fueron: $0.001\text{ Ry}/a_0$ para la convergencia de las fuerzas y 0.0001 Ry para

la energía de convergencia entre cada diferente conjunto de parámetros de red. En las tablas 3.1a y 3.1b se muestran los parámetros de red antes y después de la relajación estructural para el BiFeO_3 tipo A y tipo G, respectivamente y en la figura 3.3 se muestra la convergencia de la energía en función al número de iteraciones realizadas en la optimización estructural para cada estructura. En el trabajo de Liu [4] reporta valores experimentales para el parámetro a obtenidos experimentalmente con valores de 5.63 \AA , 5.697 \AA y 5.50 \AA , por su parte él predice usando DFT, para la estructura tipo G un valor de 5.684 \AA . La diferencia entre los cálculos se debe a que en los cálculos presentados en este trabajo se realizaron fijando una estructura cristalina R3c, solo permitiendo cambiar las posiciones atómicas y los parámetros a y c .

	Iniciales	Finales
a (\AA)	5.6156	5.5315
c (\AA)	14.0816	13.6486
$V_0(\text{\AA}^3)$	362.02	361.67
$\mu_{Fe}(\mu_B)$	3.66	3.58

(a) Tipo A.

	Iniciales	Finales
a (\AA)	5.6156	5.5309
c (\AA)	14.0816	13.6370
$V_0(\text{\AA}^3)$	362.02	358.57
$\mu_{Fe}(\mu_B)$	3.66	3.45

(b) Tipo G.

Tabla 3.1: Parámetros de red obtenidos luego de la optimización estructural usando Quantum Espresso.

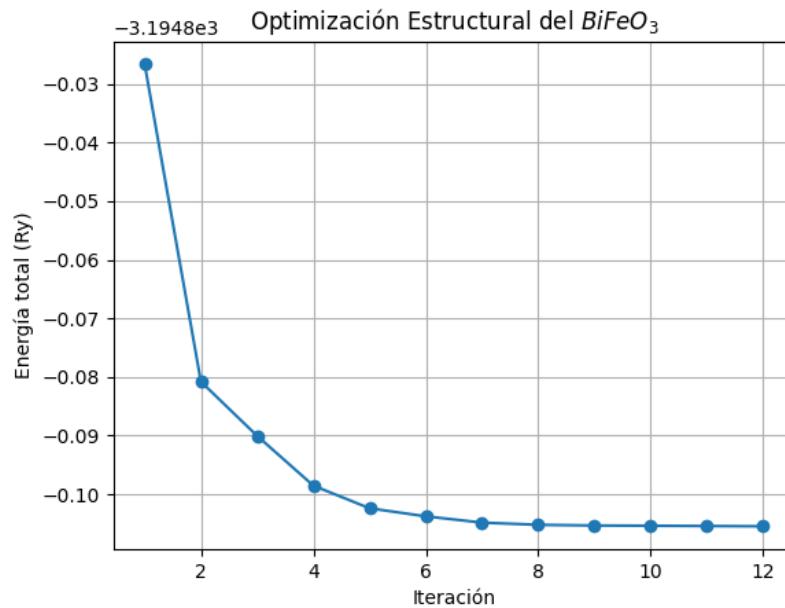


Figura 3.3: Convergencia de la energía en función del número de iteraciones durante el proceso de optimización estructural.

3.3 Determinación del parámetro de Hubbard del hierro en el BiFeO₃

Para la determinación del parámetro de Hubbard se escribió un script en Shell que permite el cálculo de la energía de mediante el método de auto consistencia que se usa como sistema de referencia al cual se le aplicará perturbaciones entre -0.8 Ry y 0.8 Ry para obtener las funciones de respuesta lineal. Cabe destacar que Quantum ESPRESSO permite el uso de dos funcionalidades que nos permiten hacer este cálculo perturbativo:

- Usas valores de distribución de carga a partir de un archivo proveniente de un cálculo previo.
- Poder agregar una perturbación en un sitio específico mediante el cálculo de DFT+U.

Para los cálculos perturbativos se requiere de una convergencia más estricta tanto para el criterio de convergencia de la energía como para la convergencia de la diagonalización del hamiltoniano, y, por consiguiente, un criterio más estricto para el número de ocupación. Además, para el número de ocupación se considera que es la misma en todos los átomos de Fe, por tanto se debe promediar sobre todos los átomos en el sistema simulado.

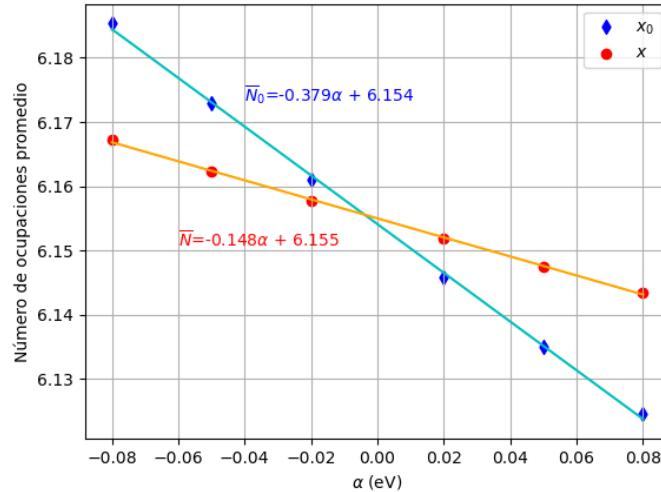


Figura 3.4: Cálculo del parámetro de Hubbard para el Fe mediante el método de respuesta lineal.

Los valores obtenidos para χ_0 y χ es 6.76 y 2.64 respectivamente, usando la ecuación 2.21, obtenemos un valor para el parámetro de Hubbard para el hierro de $4.1 \pm 0.1 \text{ eV}$. En el trabajo de Lui [4] utiliza un valor de $U_{eff} = 4.0 \text{ eV}$ y en el trabajo de Tan et. al [6] reporta un valor de $U_{eff} = 4.5 \text{ eV}$, sin embargo en ninguno de estos se realiza un cálculo mediante el método de respuesta lineal, en su lugar, cambian el parámetro hasta que el gap de energía se acerque al valor experimental reportado.

3.4 Cálculos de estructura electrónica

3.4.1 Distribución de densidad de carga del BiFeO₃

Usando el programa de posprocesamiento podemos determinar la densidad de carga en el BiFeO₃ y usando el programa *xcrysden* podemos ilustrar dicha distribución como se muestra en la figura 3.5.

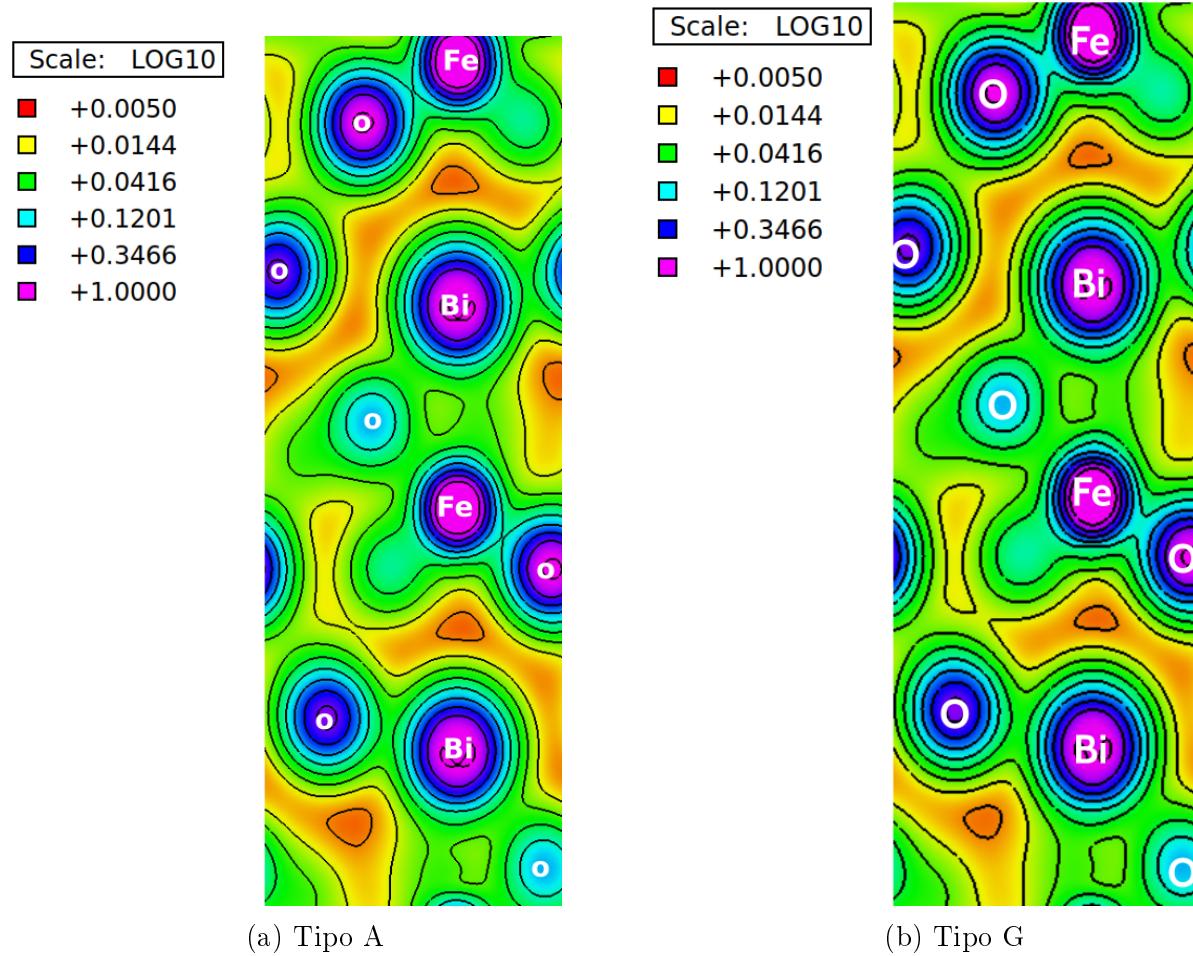


Figura 3.5: Se muestra la distribución de carga sobre un plano perpendicular al vector \mathbf{a}_1 . Se utilizó una escala logarítmica, estableciendo el máximo en 1 y el mínimo en 0.005.

La finalidad de obtener esta distribución de carga es estudiar el tipo de enlace que existe entre los átomos de hierro y de oxígeno. De lo obtenido se puede establecer que la densidad de carga del enlace Fe-O es de aproximadamente $0.08 \text{ e}/\text{\AA}^3$, lo que implica que, además de un enlace iónico, esta interacción también covalente. De manera similar, para la unión entre el bismuto y el oxígeno se tiene una densidad de $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$; así mismo, esta unión sería del tipo iónica y covalente. Como se muestra en la figura 3.5, la distribución de la carga no varía mucho entre los diferentes arreglos antiferromagnéticos.

3.4.2 Estructura de bandas y Gap de energía del BiFeO₃

En la figura 3.6 3.7 se muestra la estructura de banda para el BiFeO₃ con arreglo antiferromagnético de tipo A y de tipo G, respectivamente. Para la realización del cálculo se siguió un camino de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin característicos de una estructura cristalina trigonal; siendo este camino $\Gamma - M - K - \Gamma$. Se consideró una cantidad de 15 divisiones entre cada punto y se usó el programa de posprocesamiento **bands.x** para la obtención de datos sobre la estructura de bandas en un formato en el que se nos es posible su ilustración mediante un programa escrito en Python 3. Para graficar de la estructura de bandas se considera una referencia en la energía de Fermi, siendo así que la gráfica son curvas de $E - E_F$ en función de los puntos k en la primera zona de Brillouin. En estas figuras, además, podemos observar la estructura de bandas obtenida al considerar un valor para el parámetro de Hubbard, U , de 0eV.

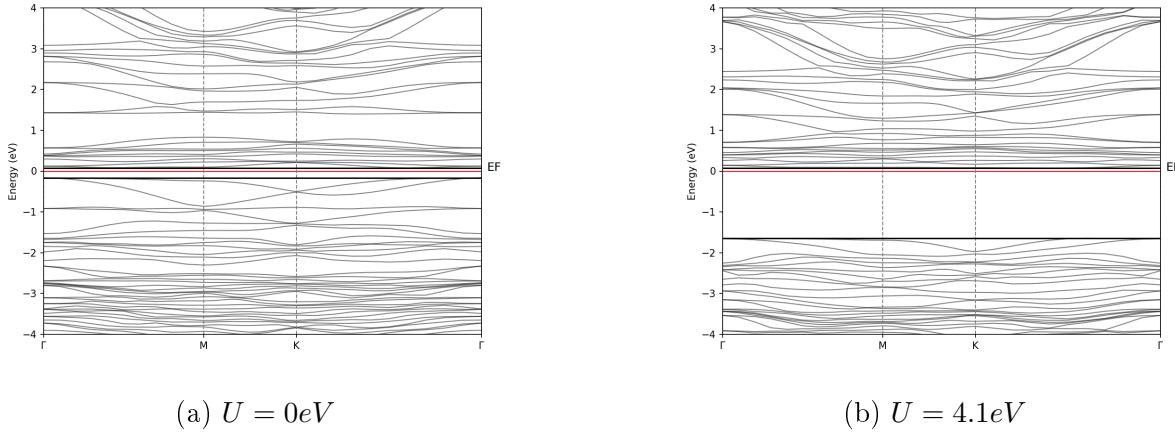


Figura 3.6: Estructura de bandas de energía del BiFeO₃ con arreglo antiferromagnético tipo A. La energía mostrada es la relativa con respecto a la energía de Fermi, siendo este 0 en el eje vertical. Los puntos de alta simetría tomados en la primera zona de Brillouin son $\Gamma - M - K - \Gamma$.

De la estructura de bandas podemos determinar el gap de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. Los resultados para el gap de energía para cada uno se ilustran en la tabla 3.2. Se nota que el gap de energía encontrado para la estructura de tipo G se acercan más a los resultados experimentales reportados por [24], por lo que se puede concluir que las propiedades experimentales de BiFeO₃ se pueden predecir más exactamente trabajando con una estructura de tipo G; esta misma tesis se maneja en varios trabajos hechos sobre el BiFeO₃ [4, 6] .

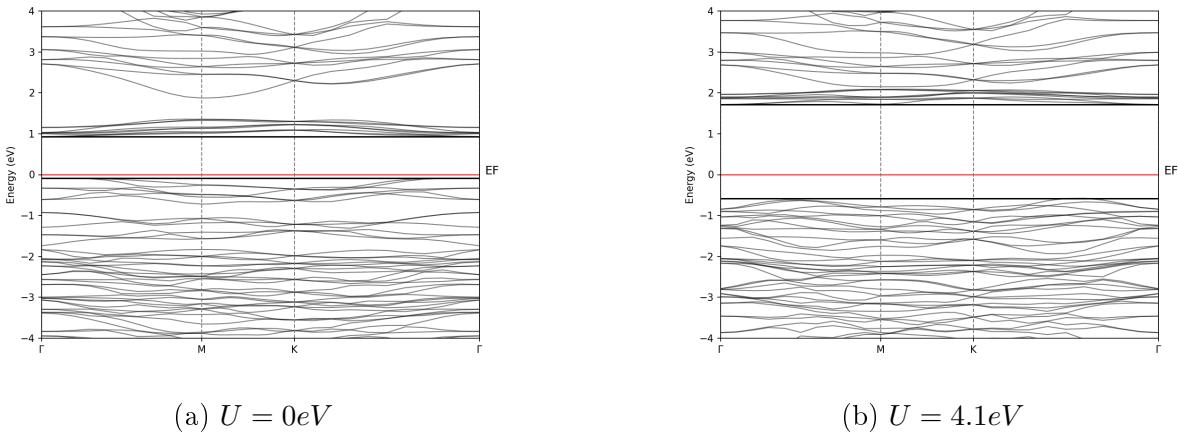


Figura 3.7: Estructura de bandas de energía del BiFeO_3 con arreglo antiferromagnético tipo G. La energía mostrada es la relativa con respecto a la energía de Fermi, siendo este 0 en el eje vertical. Los puntos de alta simetría tomados en la primera zona de Brillouin son $\Gamma - M - K - \Gamma$.

Tipo	Gap de Energía (eV)			
	$U = 0 \text{ eV}$	$U = 4.1 \text{ eV}$	$U = 4.0 \text{ eV}$ [4]	Experimental [24]
A	0.24	1.72	-	
G	1.02	2.29	2.22	2.07 ± 0.14 y 2.11 ± 0.06

Tabla 3.2: Valores del gap de energía para diferentes tipos de arreglo antiferromagnético del BiFeO_3 y parámetros de Hubbard.

3.4.3 Densidad de estados del BiFeO_3

En las figuras 3.9 y en la figura 3.10 se muestran las densidades de estado para cada tipo de ordenamiento magnético y para cada elemento que compone al BiFeO_3 . Al igual que se hizo con el cálculo de estructura de bandas, se escaló con respecto al nivel de Fermi, tal que se toma a la energía de Fermi como cero en el eje horizontal. Además, se distinguen la densidad de estados con espín up, teniendo valores positivos y con espín down, teniendo valores negativos.

Como se logra observar en la figura 3.9, la densidad total de estados para el BiFeO_3 de tipo A cercanos al nivel de Fermi es de 17 estados/eV, los cuales en su mayoría están formados por los electrones de valencia de Fe, los cuales se encuentran, en su mayoría, localizados en el orbital 3d, con una densidad de estados de aproximadamente 15 estados/eV; por otro lado, la densidad de estados en la banda de valencia corresponde principalmente a los electrones de valencia del oxígeno en el orbital 3p, con una densidad de estado aproximado de 15 estados/eV. En los niveles de energía más altos, en la banda de conductividad, la densidad de estados son mayoritariamente de los átomos de bismuto y los átomos de oxígeno, en los orbitales 6p, con 6 estados/eV y los orbitales 2p, con una densidad de estado máxima de 3 estados/eV, respectivamente. Cabe destacar que existe una simetría en la distribución de estados con respecto al espín, como se muestra en las figuras 3.9 y en la figura 3.10.

Para el BiFeO_3 con ordenamiento magnético de tipo G se tiene que los electrones del orbital 3p del Fe contribuyen mayoritariamente a la densidad de estados total en niveles cercanos a la energía de fermi en la capa de conductividad y, además, para los niveles de energía más bajos de la capa de valencia, como se logra observar en la figura 3.10, con densidades de estados de aproximadamente 20 estados/eV en ambos casos. Los electrones de los orbitales 2p del Oxígeno contribuyen mayoritariamente a la densidad de estados totales en la capa de valencia, con una densidad de estados máximo aproximadamente de 15 estados/eV y; para la capa de conductividad se tiene una contribución mayoritaria, para los niveles de energía más altos, de los electrones de los orbitales 6p de los átomos de bismuto, con un máximo de densidad de estados de 6 estados/eV.

Estos resultados explican la dependencia del gap de energía con el tratamiento de los electrones localizados de los átomos de hierro mediante el potencial de Hubbard(véase la figura 3.8), dado que esta tendencia se mantiene aún con $U=0$ eV, por tanto es razonable pensar que, ajustando el parámetro de Hubbard podemos acercarnos al valor experimental. También, es razonable pensar que se puede modificar el gap de energía cambiando el hierro por otros metales de transición, como el Mn, el Ti o el Co [6].

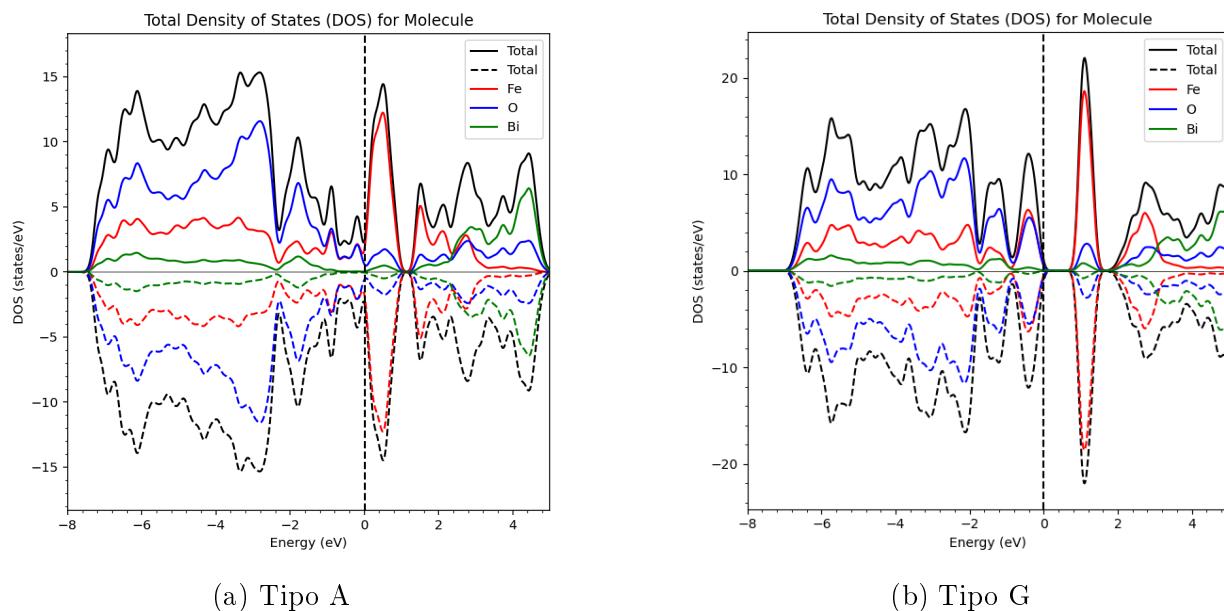


Figura 3.8: Densidad de estados del BiFeO_3 con $U = 0.0\text{eV}$.

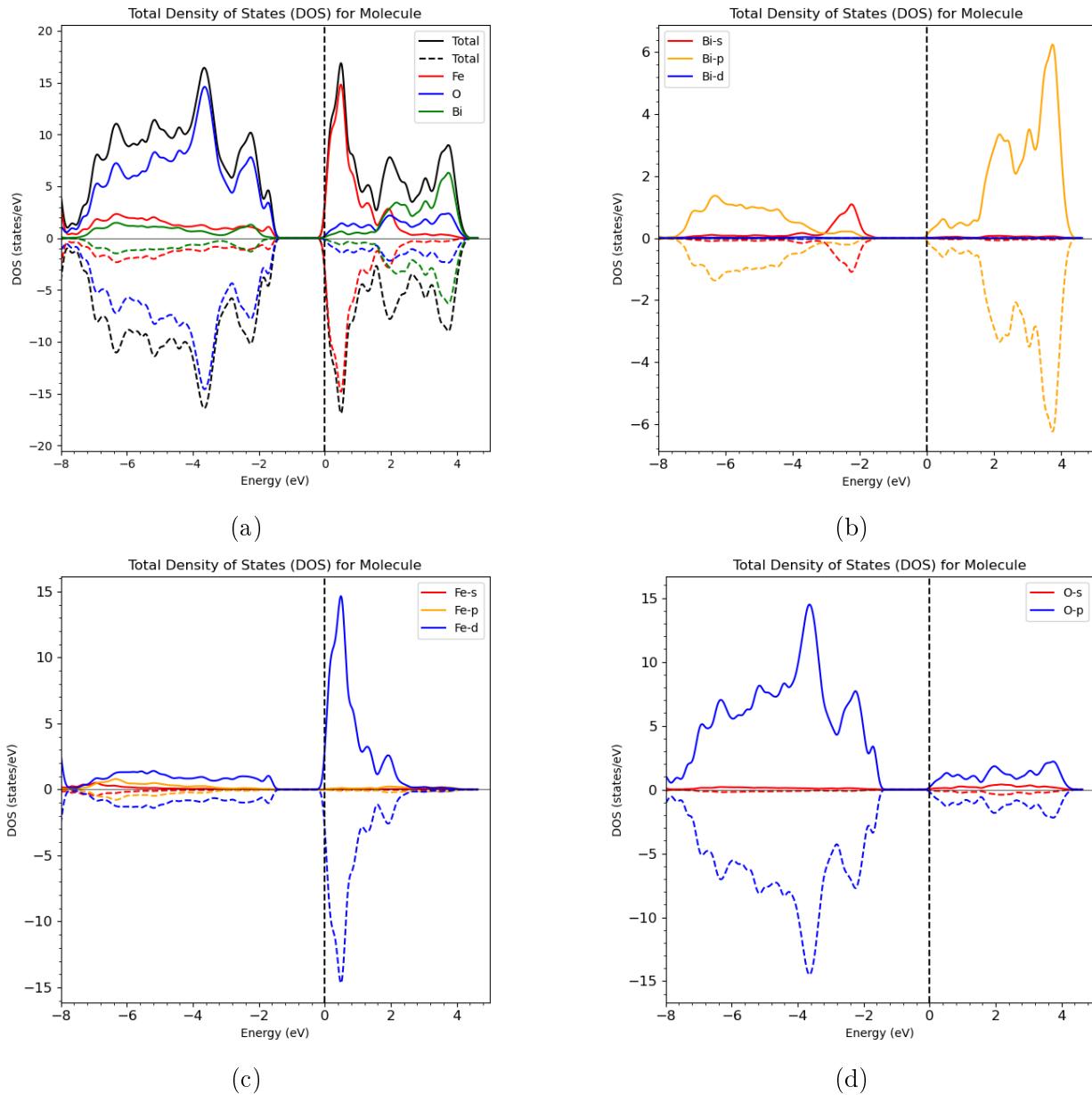


Figura 3.9: Densidad de estados del BiFeO_3 con arreglo antiferromagnético tipo A.

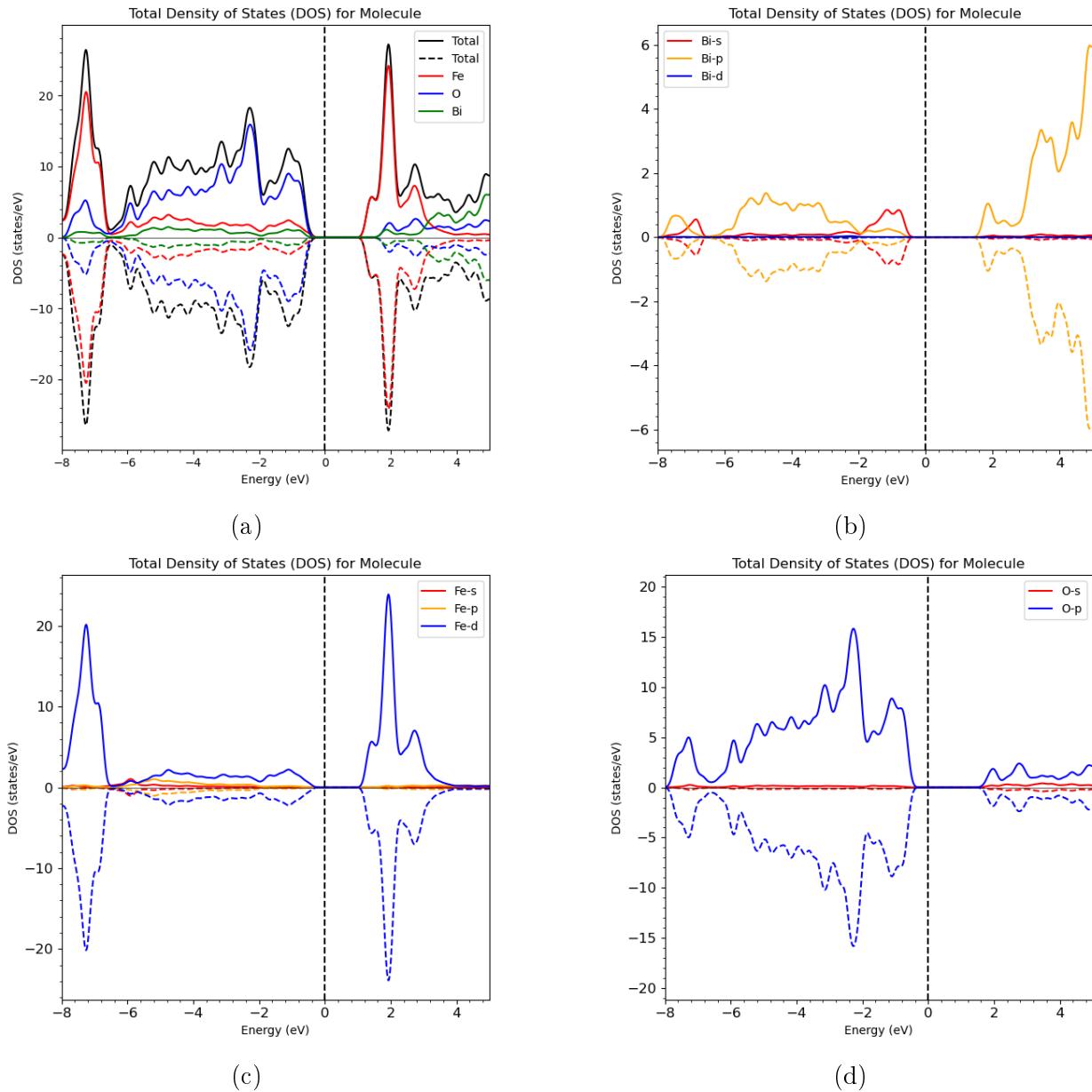


Figura 3.10: Densidad de estados del BiFeO_3 con arreglo antiferromagnético tipo G.

3.5 Polarización espontánea

Quantum ESPRESSO nos permite calcular la polarización de un material mediante la fase de Berry; como se explicó en el sección 2.4.2, para calcular la polarización espontánea en el cristal necesita calcular la diferencia entre polarización en la fase completamente distorsionada, BiFeO₃ con estructura R3c, y en la fase de referencia centrosimétrica, que puede ser de estructura $R\bar{3}c$ [4] o Pm3m [6]. En este caso se usó una estructura Pm3m para la referencia centrosimétrica, la cual representa una perovskita cúbica ideal. La polarización se calculó a lo largo del vector [111], dado que la polarización sobre los otros ejes no contribuyen de manera significativa a la polarización total. Se utilizó una malla de 3x3x3 para el cálculo de la polarización para cada caso. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.3, la polarización para la ferrita de bismuto con ordenamiento de tipo A es de $56.2\mu C/cm^2$ y para el ordenamiento de tipo G, de $55.9\mu C/cm^2$. Resultados experimentales muestran que la polarización espontánea de BiFeO₃ varía entre 50 y $60\mu C/cm^2$ [4].

	Polarización ($\mu C/cm^2$)
Tipo A	56.2
Tipo G	55.9
Cúbico	0.0

Tabla 3.3: Resultados de la polarización mediante la fase de Berry.

Capítulo 4

Conclusiones

Mediante el método de respuesta lineal se logró obtener el parámetro de Hubbard con un valor de $U = 4.1 \pm 0.1\text{eV}$ para el hierro, lo cual concuerda con valores utilizados en la literatura, por ejemplo [4] con $U = 4.0\text{eV}$ y [6] con $U = 4.5\text{eV}$.

Además, se encontró que la naturaleza del enlace de los átomos en el BiFeO₃ es tanto covalente como iónico, concordando a lo mencionado en [9], lo cual motiva al uso de la nueva teoría de polarización mediante la fase de Berry para el cálculo de la polarización espontánea en este trabajo, siendo de 56.2 y $55.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para los ordenamientos antiferromagnéticos de tipo A y tipo B, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los valores reportados experimentalmente para ambos ordenamientos.

Por otro lado, el gap de energía encontrado para el tipo A y el tipo G fueron de 1.72 eV y de 2.29 eV , concordando con los valores teóricos reportados en la literatura, de 2.29 eV [4] y, para el tipo G, se tuvieron resultados cercanos a los resultados experimentales, el cual se reporta con valores entre 2.07 y 2.11 eV [24].

Complementario al estudio del gap de energía, se logró entender la importancia del tratamiento de los átomos localizados de Fe mediante el potencial de Hubbard al observar la densidad de estados parciales para cada orbital de los átomos de valencia de los átomos que componen al BiFeO₃, siendo que los átomos localizados en los orbitales 3d son los que delimitan el mínimo de energía de la capa de conductividad.

Este estudio pretende ser un trabajo de partida para investigaciones futuras que busquen comprender y predecir el comportamiento de la ferrita de bismuto ante reemplazos químicos, como reemplazar parcialmente el Fe por Ti o Mn, como se muestra en [6], o el O por N, entre otros; y analizar propiedades de su estructura electrónica, gap de energía y polarización espontánea.

Apéndice A

En este apéndice se mostrarán los archivos de entrada utilizados para la simulación usando Quantum espresso.

BiFeO₃ con ordenamiento de Tipo A

Optimización estructural

```
&CONTROL
  calculation = 'scf'
 outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/scf'
  prefix      = 'bifeo3'
  pseudo_dir  = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
  restart_mode= 'from_scratch'
  verbosity   = 'high'

/
&SYSTEM
  degauss          = 0.01
  ecutwfc         = 40
  ecutrho         = 320
  ibrav           = 4
  celldm(1)       = 10.45310187
  celldm(3)       = 2.46741507
  nat              = 30
  nspin            = 2
  ntyp             = 4
  occupations     = 'smearing'
  smearing        = 'm-p'
  starting_magnetization(3) = -0.8
  starting_magnetization(4) = 0.8
  lda_plus_U      = .true.
  Hubbard_U(3)    = 4.1
  Hubbard_U(4)    = 4.1

/
&ELECTRONS
```

```
conv_thr      = 1.0d-7
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 300
mixing_beta    = 0.4
mixing_mode    = "plain"
startingpot     = 'random',
startingwfc    = "atomic+random"

/
ATOMIC_SPECIES
O   15.9994   o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi  208.9804   bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1 55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2 55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe1           -0.0000000000          -0.0000000000          0.7770558675
Fe1           0.3333330000          0.6666670000          0.9486980231
Fe1           0.6666670000          0.3333330000          0.6074233709
Fe2           0.6666670000          0.3333330000          0.1074122376
Fe2           -0.0000000000         -0.0000000000          0.2770666593
Fe2           0.3333330000          0.6666670000          0.4487218049
Bi            0.6666670000          0.3333330000          0.8391173556
Bi            0.3333330000          0.6666670000          0.6761593051
Bi            0.3333330000          0.6666670000          0.1761341014
Bi            -0.0000000000         -0.0000000000          0.0045445543
Bi            -0.0000000000         -0.0000000000          0.5045485054
Bi            0.6666670000          0.3333330000          0.3390973735
O             0.0805536121          0.7641540780          0.8800022704
O             0.2358459220          0.3163985341          0.8800022704
O             0.6836014659          0.9194463879          0.8800022704
O             0.7442022079          0.6492358335          0.7128094568
O             0.3507641665          0.0949673743          0.7128094568
O             0.9050326257          0.2557977921          0.7128094568
O             0.7442113789          0.0949669281          0.2127997945
O             0.9050330719          0.6492454508          0.2127997945
O             0.3507545492          0.2557886211          0.2127997945
O             0.4155694309          0.9826579740          0.0458100536
O             0.0173420260          0.4329114569          0.0458100536
O             0.5670885431          0.5844305691          0.0458100536
O             0.4155546136          0.4328992159          0.5458325815
O             0.5671007841          0.9826553977          0.5458325815
O             0.0173446023          0.5844453864          0.5458325815
O             0.0805338269          0.3163939350          0.3800154571
O             0.6836060650          0.7641388918          0.3800154571
O             0.2358611082          0.9194661731          0.3800154571
```

K_POINTS automatic
3 3 2 0 0 0

Cálculo de campo auto consistente (scf)

&CONTROL

```
calculation = 'scf'  
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/scf'  
prefix       = 'bifeo3'  
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'  
restart_mode = 'from_scratch'  
verbosity    = 'high'
```

/&SYSTEM

```
degauss        = 0.01  
ecutwfc       = 40  
ecutrho       = 320  
ibrav         = 4  
celldm(1)     = 10.45310187  
celldm(3)     = 2.46741507  
nat           = 30  
nspin          = 2  
ntyp           = 4  
occupations   = 'smearing'  
smearing       = 'm-p'  
starting_magnetization(3) = -0.8  
starting_magnetization(4) = 0.8  
lda_plus_U     = .true.  
Hubbard_U(3)   = 4.1  
Hubbard_U(4)   = 4.1
```

/&ELECTRONS

```
conv_thr      = 1.0d-7  
diagonalization = "cg"  
electron_maxstep = 300  
mixing_beta    = 0.4  
mixing_mode    = "plain"  
startingpot    = 'random'  
startingwfc    = "atomic+random"
```

/ATOMIC_SPECIES

O	15.9994	o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi	208.9804	bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1	55.845	fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2	55.845	fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Fe1	-0.0000000000	-0.0000000000	0.7770558675
Fe1	0.3333330000	0.6666670000	0.9486980231
Fe1	0.6666670000	0.3333330000	0.6074233709
Fe2	0.6666670000	0.3333330000	0.1074122376
Fe2	-0.0000000000	-0.0000000000	0.2770666593
Fe2	0.3333330000	0.6666670000	0.4487218049
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.8391173556
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.6761593051
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1761341014
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.0045445543
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.5045485054
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3390973735
O	0.080536121	0.7641540780	0.8800022704
O	0.2358459220	0.3163985341	0.8800022704
O	0.6836014659	0.9194463879	0.8800022704
O	0.7442022079	0.6492358335	0.7128094568
O	0.3507641665	0.0949673743	0.7128094568
O	0.9050326257	0.2557977921	0.7128094568
O	0.7442113789	0.0949669281	0.2127997945
O	0.9050330719	0.6492454508	0.2127997945
O	0.3507545492	0.2557886211	0.2127997945
O	0.4155694309	0.9826579740	0.0458100536
O	0.0173420260	0.4329114569	0.0458100536
O	0.5670885431	0.5844305691	0.0458100536
O	0.4155546136	0.4328992159	0.5458325815
O	0.5671007841	0.9826553977	0.5458325815
O	0.0173446023	0.5844453864	0.5458325815
O	0.0805338269	0.3163939350	0.3800154571
O	0.6836060650	0.7641388918	0.3800154571
O	0.2358611082	0.9194661731	0.3800154571

K_POINTS automatic

3 3 2 0 0 0

Cálculo de campo no auto consistente (nscf)

&CONTROL

```
calculation = 'nscf'
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/nscf'
prefix      = 'bifeo3'
pseudo_dir  = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity    = 'high'
```

/

&SYSTEM

```
degauss          = 0.01
ecutwfc         = 40
ecutrho         = 320
ibrav           = 4
celldm(1)       = 10.45310187
celldm(3)       = 2.46741507
nat              = 30
nbnd             = 176
nspin            = 2
ntyp              = 4
occupations     = 'tetrahedra'
smearing         = 'm-p'
nosym            = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U       = .true.
Hubbard_U(3)     = 4.1
Hubbard_U(4)     = 4.1
```

/

&ELECTRONS

```
conv_thr        = 1e-7
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 300
mixing_beta     = 0.4
mixing_mode     = "plain"
startingpot      = 'random'
startingwfc      = "atomic+random"
```

/

ATOMIC_SPECIES

O	15.9994	o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi	208.9804	bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1	55.845	fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2	55.845	fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Fe1	-0.0000000000	-0.0000000000	0.7770558675
Fe1	0.3333330000	0.6666670000	0.9486980231
Fe1	0.6666670000	0.3333330000	0.6074233709
Fe2	0.6666670000	0.3333330000	0.1074122376
Fe2	-0.0000000000	-0.0000000000	0.2770666593
Fe2	0.3333330000	0.6666670000	0.4487218049
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.8391173556
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.6761593051

Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1761341014
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.0045445543
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.5045485054
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3390973735
O	0.0805536121	0.7641540780	0.8800022704
O	0.2358459220	0.3163985341	0.8800022704
O	0.6836014659	0.9194463879	0.8800022704
O	0.7442022079	0.6492358335	0.7128094568
O	0.3507641665	0.0949673743	0.7128094568
O	0.9050326257	0.2557977921	0.7128094568
O	0.7442113789	0.0949669281	0.2127997945
O	0.9050330719	0.6492454508	0.2127997945
O	0.3507545492	0.2557886211	0.2127997945
O	0.4155694309	0.9826579740	0.0458100536
O	0.0173420260	0.4329114569	0.0458100536
O	0.5670885431	0.5844305691	0.0458100536
O	0.4155546136	0.4328992159	0.5458325815
O	0.5671007841	0.9826553977	0.5458325815
O	0.0173446023	0.5844453864	0.5458325815
O	0.0805338269	0.3163939350	0.3800154571
O	0.6836060650	0.7641388918	0.3800154571
O	0.2358611082	0.9194661731	0.3800154571

K_POINTS automatic
6 6 4 0 0 0

Cálculo de estructura de bandas

&CONTROL

```
calculation = "bands"
pseudo_dir = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
verbosity = "high"
restart_mode = "from_scratch"
outdir = "/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/bands"
prefix = "bifeo3"
/
```

&SYSTEM

degauss	= 0.01
ecutwfc	= 40
ecutrho	= 320
ibrav	= 4
celldm(1)	= 10.45310187
celldm(3)	= 2.46741507
nat	= 30

```
nbnd          = 176
nspin         = 2
ntyp          = 4
occupations   = 'smearing'
smearing      = 'm-p'
nosym         = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U    = .true.
Hubbard_U(3)  = 4.1
Hubbard_U(4)  = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr      = 1.00000e-07
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 200
mixing_beta    = 4.00000e-01
mixing_mode    = "plain"
startingpot    = "atomic"
startingwfc    = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994  o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi     208.9804 bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1    55.845   fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2    55.845   fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe1        -0.0000000000  -0.0000000000  0.7770558675
Fe1         0.3333330000   0.6666670000  0.9486980231
Fe1         0.6666670000   0.3333330000  0.6074233709
Fe2         0.6666670000   0.3333330000  0.1074122376
Fe2        -0.0000000000  -0.0000000000  0.2770666593
Fe2         0.3333330000   0.6666670000  0.4487218049
Bi          0.6666670000   0.3333330000  0.8391173556
Bi          0.3333330000   0.6666670000  0.6761593051
Bi          0.3333330000   0.6666670000  0.1761341014
Bi        -0.0000000000  -0.0000000000  0.0045445543
Bi        -0.0000000000  -0.0000000000  0.5045485054
Bi          0.6666670000   0.3333330000  0.3390973735
O           0.080536121   0.7641540780  0.8800022704
O           0.2358459220   0.3163985341  0.8800022704
O           0.6836014659   0.9194463879  0.8800022704
O           0.7442022079   0.6492358335  0.7128094568
```

O	0.3507641665	0.0949673743	0.7128094568
O	0.9050326257	0.2557977921	0.7128094568
O	0.7442113789	0.0949669281	0.2127997945
O	0.9050330719	0.6492454508	0.2127997945
O	0.3507545492	0.2557886211	0.2127997945
O	0.4155694309	0.9826579740	0.0458100536
O	0.0173420260	0.4329114569	0.0458100536
O	0.5670885431	0.5844305691	0.0458100536
O	0.4155546136	0.4328992159	0.5458325815
O	0.5671007841	0.9826553977	0.5458325815
O	0.0173446023	0.5844453864	0.5458325815
O	0.0805338269	0.3163939350	0.3800154571
O	0.6836060650	0.7641388918	0.3800154571
O	0.2358611082	0.9194661731	0.3800154571

K_POINTS {tpiba_b}

4

gG 10
M 10
K 10
gG 0

Cálculo de polarización mediante la fase de Berry

&CONTROL

```
calculation = 'nscf'
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/nscf'
prefix       = 'bifeo3'
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity    = 'high'
lberry       = .true.
gdir         = 3
nppstr = 4
```

/&SYSTEM

```
degauss      = 0.01
ecutwfc     = 30
ibrav        = 4
celldm(1)    = 10.45310187
celldm(3)    = 2.46741507
nat          = 30
nbnd         = 176
nspin        = 2
ntyp          = 4
```

```
occupations          = 'fixed'
nosym               = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U          = .true.
Hubbard_U(3)        = 4.1
Hubbard_U(4)        = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr            = 1e-4
diagonalization     = "cg"
electron_maxstep    = 300
mixing_beta          = 0.4
mixing_mode          = "plain"
startingpot          = 'random',
startingwfc          = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994   o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi     208.9804  bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1    55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2    55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe1      -0.0000000000  -0.0000000000  0.7770558675
Fe1      0.3333330000   0.6666670000  0.9486980231
Fe1      0.6666670000   0.3333330000  0.6074233709
Fe2      0.6666670000   0.3333330000  0.1074122376
Fe2      -0.0000000000  -0.0000000000  0.2770666593
Fe2      0.3333330000   0.6666670000  0.4487218049
Bi      0.6666670000   0.3333330000  0.8391173556
Bi      0.3333330000   0.6666670000  0.6761593051
Bi      0.3333330000   0.6666670000  0.1761341014
Bi      -0.0000000000  -0.0000000000  0.0045445543
Bi      -0.0000000000  -0.0000000000  0.5045485054
Bi      0.6666670000   0.3333330000  0.3390973735
O       0.0805536121   0.7641540780  0.8800022704
O       0.2358459220   0.3163985341  0.8800022704
O       0.6836014659   0.9194463879  0.8800022704
O       0.7442022079   0.6492358335  0.7128094568
O       0.3507641665   0.0949673743  0.7128094568
O       0.9050326257   0.2557977921  0.7128094568
O       0.7442113789   0.0949669281  0.2127997945
O       0.9050330719   0.6492454508  0.2127997945
```

O	0.3507545492	0.2557886211	0.2127997945
O	0.4155694309	0.9826579740	0.0458100536
O	0.0173420260	0.4329114569	0.0458100536
O	0.5670885431	0.5844305691	0.0458100536
O	0.4155546136	0.4328992159	0.5458325815
O	0.5671007841	0.9826553977	0.5458325815
O	0.0173446023	0.5844453864	0.5458325815
O	0.0805338269	0.3163939350	0.3800154571
O	0.6836060650	0.7641388918	0.3800154571
O	0.2358611082	0.9194661731	0.3800154571

K_POINTS automatic
4 4 4 0 0 0

Posprocesamiento para la obtención de densidad de carga

```
&inputpp
prefix="bifeo3"
outdir="/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/charge_density"
filplot="bifeo3.rho.dat"
plot_num=0
/
&plot
/
&inputpp
/
&plot
nfile=1
filepp(1)="bifeo3.rho.dat"
iflag=3
output_format=3
nx=64
ny=64
fileout="BiFeO3.plot.python.xsf"
/
```

Posprocesamiento para la obtención de estructura de bandas

```
&bands
prefix="bifeo3"
outdir = "/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/bands"
filband="bifeo3.bandas"
/
```

Posprocesamiento para la obtención de densidad de estados

&PROJWFC

```
prefix="bifeo3"
outdir='/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/p-dos'
filpdos="bifeo3_dat.dat"
filproj="bifeo3.proy.dos"
Emin=-10
DeltaE=0.01
Emax=32
degauss=0.01
ngauss=0
/
```

BiFeO₃ con ordenamiento de Tipo G

Optimización estructural

&CONTROL

```
calculation = 'scf'
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/scf'
prefix       = 'bifeo3'
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity    = 'high'
/
```

&SYSTEM

```
degauss          = 0.01
ecutwfc         = 40
ecutrho         = 320
ibrav           = 4
celldm(1)       = 10.43573394
celldm(3)       = 2.45853299
nat              = 30
nspin            = 2
ntyp             = 4
occupations     = 'smearing'
smearing         = 'm-p'
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U       = .true.
Hubbard_U(3)     = 4.1
```

```
Hubbard_U(4)          = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr      = 1.0d-7
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 300
mixing_beta    = 0.4
mixing_mode    = "plain"
startingpot     = 'random'
startingwfc     = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
O   15.9994   o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi  208.9804   bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1 55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2 55.845    fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe2      0.0000000000  0.0000000000  0.7772495689
Fe1      0.3333330000  0.6666670000  0.9438955412
Fe1      0.6666670000  0.3333330000  0.6106147604
Fe2      0.6666670000  0.3333330000  0.1106303246
Fe1      -0.0000000000 -0.0000000000  0.2772682519
Fe2      0.3333330000  0.6666670000  0.4438932836
Bi       0.6666670000  0.3333330000  0.8404339885
Bi       0.3333330000  0.6666670000  0.6735998860
Bi       0.3333330000  0.6666670000  0.1735970766
Bi       -0.0000000000 -0.0000000000  0.0070036121
Bi       -0.0000000000 -0.0000000000  0.5070111491
Bi       0.6666670000  0.3333330000  0.3404372992
O        0.0832213918  0.7676167372  0.8795660106
O        0.2323832628  0.3156036547  0.8795660106
O        0.6843963453  0.9167786082  0.8795660106
O        0.7498970473  0.6489280827  0.7129225878
O        0.3510719173  0.1009699647  0.7129225878
O        0.8990300353  0.2501029527  0.7129225878
O        0.7498872201  0.1009626346  0.2129316419
O        0.8990373654  0.6489255855  0.2129316419
O        0.3510744145  0.2501127799  0.2129316419
O        0.4166234887  0.9823791204  0.0461954964
O        0.0176208796  0.4342443683  0.0461954964
O        0.5657556317  0.5833765113  0.0461954964
O        0.4166179309  0.4342516508  0.5461937639
O        0.5657483492  0.9823662801  0.5461937639
O        0.0176337199  0.5833820691  0.5461937639
O        0.0832079553  0.3155927144  0.3795749188
```

O	0.6844072856	0.7676142409	0.3795749188
O	0.2323857591	0.9167920447	0.3795749188

K_POINTS automatic
3 3 2 0 0 0

Cálculo de campo auto consistente (scf)

&CONTROL

```
calculation = 'scf'
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/scf'
prefix       = 'bifeo3'
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity     = 'high'
```

/&SYSTEM

```
degauss        = 0.01
ecutwfc       = 40
ecutrho       = 320
ibrav         = 4
celldm(1)     = 10.43573394
celldm(3)     = 2.45853299
nat           = 30
nspin          = 2
ntyp           = 4
occupations   = 'smearing'
smearing       = 'm-p'
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U    = .true.
Hubbard_U(3)  = 4.1
Hubbard_U(4)  = 4.1
```

/&ELECTRONS

```
conv_thr      = 1.0d-7
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 300
mixing_beta   = 0.4
mixing_mode   = "plain"
startingpot    = 'random'
startingwfc   = "atomic+random"
```

/ATOMIC_SPECIES

O	15.9994	o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
---	---------	-----------------------

Bi 208.9804 bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1 55.845 fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2 55.845 fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Fe2	0.0000000000	0.0000000000	0.7772495689
Fe1	0.3333330000	0.6666670000	0.9438955412
Fe1	0.6666670000	0.3333330000	0.6106147604
Fe2	0.6666670000	0.3333330000	0.1106303246
Fe1	-0.0000000000	-0.0000000000	0.2772682519
Fe2	0.3333330000	0.6666670000	0.4438932836
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.8404339885
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.6735998860
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1735970766
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.0070036121
Bi	-0.0000000000	-0.0000000000	0.5070111491
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3404372992
O	0.0832213918	0.7676167372	0.8795660106
O	0.2323832628	0.3156036547	0.8795660106
O	0.6843963453	0.9167786082	0.8795660106
O	0.7498970473	0.6489280827	0.7129225878
O	0.3510719173	0.1009699647	0.7129225878
O	0.8990300353	0.2501029527	0.7129225878
O	0.7498872201	0.1009626346	0.2129316419
O	0.8990373654	0.6489255855	0.2129316419
O	0.3510744145	0.2501127799	0.2129316419
O	0.4166234887	0.9823791204	0.0461954964
O	0.0176208796	0.4342443683	0.0461954964
O	0.5657556317	0.5833765113	0.0461954964
O	0.4166179309	0.4342516508	0.5461937639
O	0.5657483492	0.9823662801	0.5461937639
O	0.0176337199	0.5833820691	0.5461937639
O	0.0832079553	0.3155927144	0.3795749188
O	0.6844072856	0.7676142409	0.3795749188
O	0.2323857591	0.9167920447	0.3795749188

K_POINTS automatic

3 3 2 0 0 0

Cálculo de campo no auto consistente (nscf)

&CONTROL

```
calculation = 'nscf'  
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/nscf'  
prefix       = 'bifeo3'  
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
```

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

```
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity     = 'high'
/
&SYSTEM
degauss          = 0.01
ecutwfc          = 40
ecutrho          = 320
ibrav            = 4
celldm(1)        = 10.43573394
celldm(3)        = 2.45853299
nat               = 30
nbnd              = 176
nspin             = 2
ntyp              = 4
occupations      = 'tetrahedra'
smearing          = 'm-p'
nosym             = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U        = .true.
Hubbard_U(3)      = 4.1
Hubbard_U(4)      = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr          = 1e-7
diagonalization   = "cg"
electron_maxstep  = 300
mixing_beta        = 0.4
mixing_mode        = "plain"
startingpot        = 'random'
startingwfc        = "atomic+random"
/
&ATOMIC_SPECIES
O    15.9994    o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi   208.9804   bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1  55.845     fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2  55.845     fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
/
&ATOMIC_POSITIONS ( crystal )
Fe2          0.0000000000  0.0000000000  0.7772495689
Fe1          0.3333330000  0.6666670000  0.9438955412
Fe1          0.6666670000  0.3333330000  0.6106147604
Fe2          0.6666670000  0.3333330000  0.1106303246
Fe1          -0.0000000000 -0.0000000000  0.2772682519
```

Fe2	0.3333330000	0.6666670000	0.4438932836
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.8404339885
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.6735998860
Bi	0.3333330000	0.6666670000	0.1735970766
Bi	-0.00000000000	-0.00000000000	0.0070036121
Bi	-0.00000000000	-0.00000000000	0.5070111491
Bi	0.6666670000	0.3333330000	0.3404372992
O	0.0832213918	0.7676167372	0.8795660106
O	0.2323832628	0.3156036547	0.8795660106
O	0.6843963453	0.9167786082	0.8795660106
O	0.7498970473	0.6489280827	0.7129225878
O	0.3510719173	0.1009699647	0.7129225878
O	0.8990300353	0.2501029527	0.7129225878
O	0.7498872201	0.1009626346	0.2129316419
O	0.8990373654	0.6489255855	0.2129316419
O	0.3510744145	0.2501127799	0.2129316419
O	0.4166234887	0.9823791204	0.0461954964
O	0.0176208796	0.4342443683	0.0461954964
O	0.5657556317	0.5833765113	0.0461954964
O	0.4166179309	0.4342516508	0.5461937639
O	0.5657483492	0.9823662801	0.5461937639
O	0.0176337199	0.5833820691	0.5461937639
O	0.0832079553	0.3155927144	0.3795749188
O	0.6844072856	0.7676142409	0.3795749188
O	0.2323857591	0.9167920447	0.3795749188

K_POINTS automatic

6 6 4 0 0 0

Cálculo de estructura de bandas

&CONTROL

```
calculation = "bands"
pseudo_dir = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
verbosity = "high"
restart_mode = "from_scratch"
outdir = "/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/bands"
prefix = "bifeo3"
```

/

&SYSTEM

```
degauss      = 0.01
ecutwfc     = 40
ecutrho     = 320
ibrav       = 4
```

```

celldm(1) = 10.43573394
celldm(3) = 2.45853299
nat = 30
nbnd = 176
nspin = 2
ntyp = 4
occupations = 'smearing'
smearing = 'm-p'
nosym = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U = .true.
Hubbard_U(3) = 4.1
Hubbard_U(4) = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.00000e-07
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 4.00000e-01
mixing_mode = "plain"
startingpot = "atomic"
startingwfc = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
O 15.9994 o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi 208.9804 bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1 55.845 fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2 55.845 fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe2 0.0000000000 0.0000000000 0.7772495689
Fe1 0.3333330000 0.6666670000 0.9438955412
Fe1 0.6666670000 0.3333330000 0.6106147604
Fe2 0.6666670000 0.3333330000 0.1106303246
Fe1 -0.0000000000 -0.0000000000 0.2772682519
Fe2 0.3333330000 0.6666670000 0.4438932836
Bi 0.6666670000 0.3333330000 0.8404339885
Bi 0.3333330000 0.6666670000 0.6735998860
Bi 0.3333330000 0.6666670000 0.1735970766
Bi -0.0000000000 -0.0000000000 0.0070036121
Bi -0.0000000000 -0.0000000000 0.5070111491
Bi 0.6666670000 0.3333330000 0.3404372992
O 0.0832213918 0.7676167372 0.8795660106

```

O	0.2323832628	0.3156036547	0.8795660106
O	0.6843963453	0.9167786082	0.8795660106
O	0.7498970473	0.6489280827	0.7129225878
O	0.3510719173	0.1009699647	0.7129225878
O	0.8990300353	0.2501029527	0.7129225878
O	0.7498872201	0.1009626346	0.2129316419
O	0.8990373654	0.6489255855	0.2129316419
O	0.3510744145	0.2501127799	0.2129316419
O	0.4166234887	0.9823791204	0.0461954964
O	0.0176208796	0.4342443683	0.0461954964
O	0.5657556317	0.5833765113	0.0461954964
O	0.4166179309	0.4342516508	0.5461937639
O	0.5657483492	0.9823662801	0.5461937639
O	0.0176337199	0.5833820691	0.5461937639
O	0.0832079553	0.3155927144	0.3795749188
O	0.6844072856	0.7676142409	0.3795749188
O	0.2323857591	0.9167920447	0.3795749188

K_POINTS {tpiba_b}

4
gG 10
M 10
K 10
gG 0

Cálculo de polarización mediante la fase de Berry

&CONTROL

```
calculation = 'nscf'
outdir      = '/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/nscf'
prefix       = 'bifeo3'
pseudo_dir   = '/home/aldair1809/Programas/QE/q-e-qe-7.3/pseudo'
restart_mode = 'from_scratch'
verbosity    = 'high'
lberry       = .true.
gdir         = 3
nppstr      = 3
```

/

&SYSTEM

```
degauss      = 0.01
ecutwfc     = 30
ibrav        = 4
celldm(1)    = 10.43573394
celldm(3)    = 2.45853299
nat          = 30
```

```
nbind          = 176
nspin          = 2
ntyp           = 4
occupations    = 'fixed'
nosym          = .true.
starting_magnetization(3) = -0.8
starting_magnetization(4) = 0.8
lda_plus_U     = .true.
Hubbard_U(3)   = 4.1
Hubbard_U(4)   = 4.1
/
&ELECTRONS
conv_thr       = 1e-5
diagonalization = "cg"
electron_maxstep = 300
mixing_beta    = 0.4
mixing_mode    = "plain"
startingpot    = 'random',
startingwfc    = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994  o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF
Bi     208.9804 bi_pbe_v1.uspp.F.UPF
Fe1    55.845   fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
Fe2    55.845   fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Fe2      0.0000000000  0.0000000000  0.7772495689
Fe1      0.3333330000  0.6666670000  0.9438955412
Fe1      0.6666670000  0.3333330000  0.6106147604
Fe2      0.6666670000  0.3333330000  0.1106303246
Fe1      -0.0000000000  -0.0000000000  0.2772682519
Fe2      0.3333330000  0.6666670000  0.4438932836
Bi      0.6666670000  0.3333330000  0.8404339885
Bi      0.3333330000  0.6666670000  0.6735998860
Bi      0.3333330000  0.6666670000  0.1735970766
Bi      -0.0000000000  -0.0000000000  0.0070036121
Bi      -0.0000000000  -0.0000000000  0.5070111491
Bi      0.6666670000  0.3333330000  0.3404372992
O       0.0832213918  0.7676167372  0.8795660106
O       0.2323832628  0.3156036547  0.8795660106
O       0.6843963453  0.9167786082  0.8795660106
O       0.7498970473  0.6489280827  0.7129225878
O       0.3510719173  0.1009699647  0.7129225878
```

O	0.8990300353	0.2501029527	0.7129225878
O	0.7498872201	0.1009626346	0.2129316419
O	0.8990373654	0.6489255855	0.2129316419
O	0.3510744145	0.2501127799	0.2129316419
O	0.4166234887	0.9823791204	0.0461954964
O	0.0176208796	0.4342443683	0.0461954964
O	0.5657556317	0.5833765113	0.0461954964
O	0.4166179309	0.4342516508	0.5461937639
O	0.5657483492	0.9823662801	0.5461937639
O	0.0176337199	0.5833820691	0.5461937639
O	0.0832079553	0.3155927144	0.3795749188
O	0.6844072856	0.7676142409	0.3795749188
O	0.2323857591	0.9167920447	0.3795749188

K_POINTS automatic

3 3 3 0 0 0

Posprocesamiento para la obtención de densidad de carga

```
&inputpp
prefix="bifeo3"
outdir="/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/charge_density"
filplot="bifeo3.rho.dat"
plot_num=0
/
&plot
/
&inputpp
/
&plot
nfile=1
filepp(1)="bifeo3.rho.dat"
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=3
nx=50
ny=50
nz=50
fileout="BiFeO3.plot.rho.xsf"
/
```

Posprocesamiento para la obtención de estructura de bandas

```
&bands
    prefix="bifeo3"
    outdir = "/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/bands"
    filband="bifeo3.bandas"
/

```

Posprocesamiento para la obtención de densidad de estados

```
&PROJWFC
    prefix="bifeo3"
    outdir='/home/aldair1809/Documentos/QE/4BFO/temp_tipoA/p-dos'
    filpdos="bifeo3_dat.dat"
    filproj="bifeo3.proy.dos"
    Emin=-10
    DeltaE=0.01
    Emax=32
    degauss=0.01
    ngauss=0
/

```

Bibliografía

- [1] N. T. Hung, A. R. Nugraha, and R. Saito, *Quantum ESPRESSO course for solid-state physics*. Jenny Stanford Publishing, 2022.
- [2] W. Hai-Ping, K. Deng, T. Wei, X. Chuan-Yun, H. Feng-Lan, and Q. Li, “The structural, electronic, and magnetic properties of srfeon (n 2 and 2.5): A gga+u study,” *Chinese Physics B*, vol. 18, p. 5008, 11 2009.
- [3] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [4] Y. Liu, “First principle study of multiferroic bismuth ferrite,” 2018.
- [5] H. J. Kulik, “Calculating the hubbard u,” May 2011.
- [6] Q. Tan, Q. Wang, and Y. Liu, “Magnetic properties and spontaneous polarization of la-, mn- and n-doped tetragonal bifeo3: A first-principles study,” *Materials*, vol. 11, no. 6, 2018.
- [7] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gouguassis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [8] S. Cottenier *et al.*, “Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction,” *Instituut voor Kern-en Stralingsphysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.
- [9] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1994.
- [10] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003.
- [11] G. W. Drake, *Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics*. Springer Science & Business Media, 2007.

- [12] J. Chen, Z. Xu, and Y. Chen, “Introduction of Density Functional Theory,” *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals, 1st edn.* Amesterdam, pp. 1–12, 2020.
- [13] M. Brack, “The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches,” *Reviews of modern physics*, vol. 65, no. 3, p. 677, 1993.
- [14] M. Cococcioni, “The LDA + U Approach : A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States,” 2012.
- [15] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, eds., *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, vol. 105 of *Topics in Applied Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [16] J. Wu, G. Zhao, C. Pan, P. Tong, J. Yang, X. Zhu, L. Yin, W. Song, and Y. Sun, “Simultaneously enhanced piezoelectricity and curie temperature in BiFeO₃-based high temperature piezoelectrics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 15, pp. 7645–7653, 2021.
- [17] A. Roy, R. Gupta, and A. Garg, “Multiferroic memories,” *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2012, no. 1, p. 926290, 2012.
- [18] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [19] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, “A linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method,” *Physical Review B*, vol. 71, Jan. 2005.
- [20] R. Resta and D. Vanderbilt, “Theory of polarization: a modern approach,” in *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, pp. 31–68, Springer, 2007.
- [21] Quantum ESPRESSO Development Team, *PWscf User’s Guide (v.7.2)*. Quantum ESPRESSO Foundation, 2021. <https://www.quantum-espresso.org>.
- [22] I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przenioslo, D. Wardecki, W.-t. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa, “Crystal and magnetic structure in co-substituted bifeo3,” *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 22, pp. 13269–13277, 2013.
- [23] T. Björkman, “Cif2cell: Generating geometries for electronic structure programs,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 5, pp. 1183–1186, 2011.
- [24] J. Ihlefeld, N. Podraza, Z. Liu, R. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. Chen, J. Li, R. Collins, J. Musfeldt, *et al.*, “Optical band gap of bifeo3 grown by molecular-beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 14, 2008.