



UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FÍSICAS

**Búsqueda y análisis de materiales antiferroeléctricos
usando primeros principios**

Proyecto de Tesis

PRESENTA:

Silvio Narvaez

Profesor guía: PhD. Sebastian E. Reyes-Lillo.

Comité evaluador: Francisco Muñoz, Ana Lilian Montero, Sergio Davis y Alberto Faraggi

Índice

1. Resumen	2
2. Fundamentos de la investigación	3
3. Metodología	5
3.1. Cálculo de Primeros Principios	5
3.2. Base de Datos	6
3.3. Herramientas de Teoría de Grupo	6
3.4. Cálculo de Fonones	6
4. Hipótesis y Objetivos	7
4.1. Hipótesis	7
4.2. Objetivo General	7
4.3. Objetivos Específicos	7
5. Cálculos Preliminares	8
5.1. Diagrama de fonones para NaNbO_3 y KNbO_3	8
5.2. Calculo de energías	8
5.3. Capacidad y experiencia del equipo de trabajo	9
6. Plan de Trabajo	10

1. Resumen

Materiales antiferroeléctricos poseen una transición estructural desde una fase centrosimétrica a una fase polar bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. Esta transición de fase da lugar a un ciclo de histéresis doble y posibles aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrónicos y de almacenamiento de información. Sin embargo, hasta ahora, existen pocos ejemplos de materiales antiferroeléctricos conocidos, y poco se sabe de las propiedades asociadas a la transición de fase. En este trabajo, investigaremos materiales antiferroeléctricos en perovskitas de óxido y otras familias de materiales usando bases de datos y primeros principios. Nuestro objetivo será diseñar y descubrir nuevos materiales y fases antiferroeléctricas utilizando teoría de grupo y métodos de primeros principios. Para esto, estudiaremos el perfil de energía de materiales con estado basal centrosimétrico y fases polares metaestables. El perfil de energía será descrito utilizando cálculos de primeros principios, espectros de fonones, modos normales de simetría, teoría moderna de la polarización y modelos de Landau.

2. Fundamentos de la investigación

Los materiales dieléctricos pueden asumir distintas fases, entre las que se incluyen paraelectricidad, ferroelectricidad y antiferroelectricidad. Materiales dieléctricos paraelectricos son comúnmente utilizados en dispositivos eléctricos como condensadores. En este trabajo nos enfocaremos en materiales dieléctricos ferroeléctricos y antiferroeléctricos, donde los dipolos se ordenan y generan una polarización macroscópica.

Un ferroeléctrico es un material que posee polarización espontánea y reorientable bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. La polarización espontánea describe un ciclo de histéresis bajo la aplicación del campo eléctrico (ver Figura 1.a). La polarización surge de una transición de fase estructural, desde una estructura de alta simetría no polar (ver Figura 2a), a otra de menor simetría polar (ver Figura 2b) a medida que la temperatura decrece. La estructura polar corresponde a una distorsión continua de la estructura no polar, esta distorsión continua corresponde a un camino adiabático y aislante que da lugar a la polarización del sistema (ver Figura 1.b) [1].

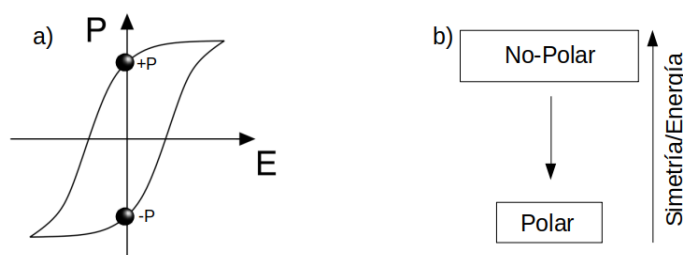


Figura 1: Panel izquierda: Ciclo de histéresis para un ferroeléctrico entre polarización (P) y campo eléctrico (E). Panel derecha: definición de un ferroeléctrico desde primeros principios. Las estructuras no-polar y polar están relacionadas a través de una distorsión continua.

Un antiferroeléctrico es un material cuya polarización describe un ciclo de histéresis doble como función del campo eléctrico (ver Figura 3.a). En su estado basal, los antiferroeléctricos poseen una estructura cristalina centrosimétrica antipolar (ver Figura 2c), con polarización cero [2]. La estructura antipolar cambia a una fase polar bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. La transición de fase entre el estado antipolar y polar es de primer orden, requiere una diferencia energética pequeña entre las fases antipolar y polar para que ocurra (ver Figura 3.b) [3].

Los materiales antiferroeléctricos muestran aplicaciones tecnológicas en sensores, actuadores, dispositivos de almacenamiento de energía y carga, reguladores de voltaje y dispositivos electro-ópticos [4, 5]. La transición antipolar-polar puede estar acompañada de anomalías dieléctricas, grandes aumentos de volumen de celda, gigantes efectos electrocalóricos [2, 6, 7]. Además, la fase polar puede ser controlada a través de sustitución química [8], tensión epitaxial [9] y películas delgadas [10], contribuyendo a su estabilización y el mejoramiento de sus propiedades.

Sin embargo, los materiales antiferroeléctricos no han sido estudiados a fondo, en

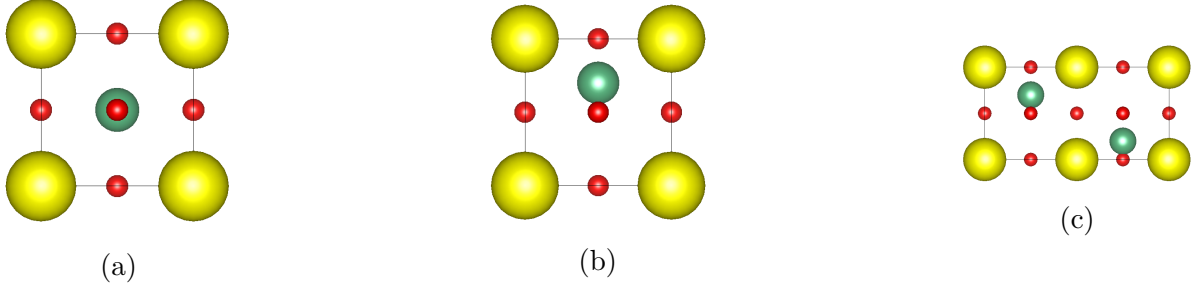


Figura 2: Estructuras de pervoskitas ABO_3 vistas desde un plano perpendicular al eje (100): (a) Estructura de alta simetría no polar , (b) Estructura en fase ferroeléctrica de menor energía , (c) Estructura antipolar. Las esferas amarilla, roja y verde representan los átomos A, B y O respectivamente.

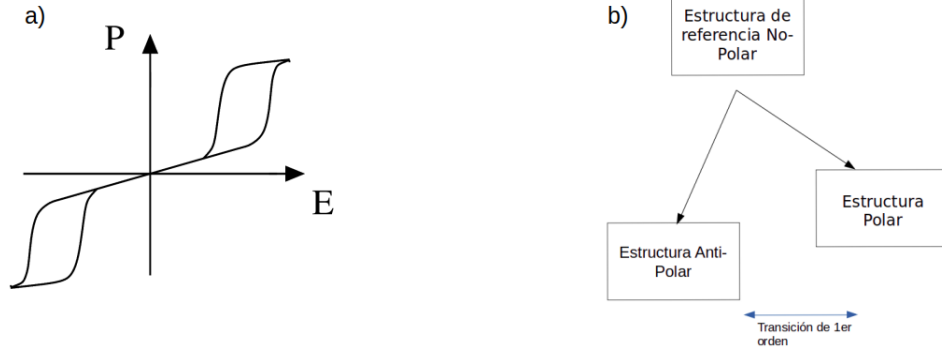


Figura 3: Panel izquierda: Ciclo doble de histéresis para un antiferroeléctrico entre polarización (P) y campo eléctrico (E). Panel derecha: Definición de un antiferroeléctrico desde primeros principios. Las estructuras antipolar y polar están relacionadas con la fase no polar a través de distorsiones continuas, y existe una transición de primer orden entre ellas.

gran medida debido a que existen pocos ejemplos de estos materiales [2, 3]. Aun mas, gran parte de la investigación previa en antiferroelectricidad se enfoca en la familia de las perovskitas de oxido [11]. El primer compuesto identificado como antiferroeléctrico fue $PbZrO_3$ [12]. Este material adopta una fase paraeléctrica con estructura $Pm-3m$ a temperaturas $T > T_c = 505 K$ y una fase antiferroeléctrica con estructura $Pbam$ a temperaturas $T < T_c$ [13]. Desde el descubrimiento de $PbZrO_3$, otros antiferroeléctricos han sido descubierto en las perovskitas $PbHfO_3$, $AgNbO_3$ y $NaNbO_3$ [8, 14, 15], y en otras familias de materiales [2, 16, 17]. En este trabajo estaremos interesados en estudiar antiferroelectricidad en las perovskitas y en otras familias de materiales utilizando primeros principios, argumentos de simetría, y bases de datos.

Para esto, utilizaremos la estrecha relación entre ferroeléctricos y antiferroeléctricos, donde un antiferroeléctrico puede interpretarse como un material no polar que posee una fase ferroeléctrica meta-estable. En este sentido, existen varios trabajos previos donde

se han encontrado diversas familias de materiales ferroeléctricos, sin verificar su posible relación con materiales antiferroeléctricos [13]. Recientemente, se identificaron 255 materiales ferroeléctricos mediante una búsqueda de alto-rendimiento que combinó herramientas tales como, base de datos, argumentos de simetría y cálculos de primeros principios [10]. Este trabajo permitió construir una librería de ferroeléctricos a partir de la base de datos del Materials Project [18]. La librería incluye información como ID del material, polarización, energía, brecha electrónica, visualización estructural, entre otros¹.

El propósito de este proyecto es continuar este trabajo anterior e identificar nuevos materiales anti-ferroeléctricos a partir de la librería de ferroeléctricos conocidos. La estrategia central de este trabajo esta basada en interpretar cada uno de los materiales ferroeléctricos en la librería como un representante de toda una familia de materiales ferroeléctricos. Mas aun, cada una de estas familias de ferroeléctricos, puede dar lugar a materiales antiferroeléctricos, si se identifica una fase antipolar que compita en energía con la fase polar ferroeléctrica. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es identificar fases antipolares que dan lugar a antiferroelectricidad en cada una de estas familias. La búsqueda de fases antipolares se realizara utilizando herramientas de teoría de grupo, cálculo de fonones [19] y variando la composición química de los materiales.

En la siguiente sección se describe brevemente la metodología (sección 3), luego se dan a conocer la hipótesis y objetivos (sección 4). En la sección 5 se ejemplifica el procedimiento y en la sección 6 se indica el plan de trabajo del proyecto.

3. Metodología

En ésta sección se dan a conocer las herramientas computacionales y teóricas que se utilizaran en la investigación.

3.1. Cálculo de Primeros Principios

Métodos ab-initio, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), son capaces de describir propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de sólidos, moléculas y superficies sin la necesidad de utilizar parámetros ajustables usando las posiciones atómicas como único parámetro de entrada. El análisis de distorsiones estructurales a temperatura cero es ampliamente usado para explorar las posibles fases estructurales de menor o mayor energía y/o simetría, y así predecir posibles candidatos que reúnan las características de las fases ferroeléctricas y antiferroeléctricas. En particular, la polarización ferroeléctrica puede ser calculada usando la Teoría Moderna de la Polarización (ver capítulo II [1]).

En DFT, el problema de muchos electrones interactuantes es tratado como un sistema de partículas independientes bajo un potencial efectivo. Las ecuaciones de estas partículas independientes, ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven numéricamente de forma auto-consistente [20]. La densidad electrónica del estado basal en un sistema cuántico

¹https://blondegeek.github.io/ferroelectric_search_site

de muchos cuerpos es una cantidad fundamental del problema y la energía total del sistema es un funcional de la densidad de carga. Las aproximaciones que utiliza DFT para resolver el problema incluyen: (i) la aproximación de Born-Oppenheimer, que resta los grados de libertad de movimiento de iones; (ii) la energía de intercambio y correlación de los electrones, que es calculada por ejemplo con la aproximación local de la densidad (LDA) [21]; (iii) y los pseudo-potenciales, que son utilizados para calcular interacciones entre electrones e iones considerando solo los electrones de valencia y despreciando los electrones cerca del núcleo. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven imponiendo condiciones de borde periódicas, y usando una base de ondas planas en el espacio recíproco. Los parámetros computacionales de energía de corte y cantidad de puntos en la malla deben ser ajustados para asegurar la convergencia de los cálculos.

3.2. Base de Datos

En este trabajo utilizaremos la base de datos de **The Materials Project**². Esta base de datos contiene información de mas de $\sim 70,000$ materiales obtenida utilizando cálculos de primeros principios (parámetros estructurales, energías, brecha de energía, bandas, fonones, etc). La base de datos del **The Materials Project** es fácil de acceder utilizando códigos desarrollados con el software **Pymatgen**³ y es de libre acceso. **Pymatgen** utiliza el lenguaje de programación de **Python** y puede ser integrado con cálculos DFT.

3.3. Herramientas de Teoría de Grupo

Teoría de grupo puede ser utilizada para estudiar propiedades estructurales de los materiales, y transiciones de fase usando modelos de Landau. En este trabajo, utilizaremos las aplicaciones **ISOTROPY**⁴ y Bilbao Crystallographic server⁵, para descomponer distorsiones estructurales en modos de simetría. Las simetrías de los grupos espaciales son encontrados utilizando **FINDSYM**⁶, para ello se debe especificar los vectores de red, el número de átomos de cada especie y posiciones en la celda primitiva. Recientemente se desarrollo el código **PYSOTROPY**, el cual permite utilizar **ISOTROPY** a través de linea de comandos, lo cual lo hace mas fácil de integrar con bases de datos.

3.4. Cálculo de Fonones

La dispersión de fonones de la estructura de referencia se utiliza para buscar inestabilidades estructurales [1]. El espectro de fonones se obtiene calculando la matriz de fuerzas a partir de desplazamientos o distorsiones de la celda de referencia [22]. La matriz es luego diagonalizada para encontrar frecuencias y modos normales. Modos normales

²<https://materialsproject.org>

³<https://pymatgen.org>

⁴<https://stokes.byu.edu/iso/isotropy.php>

⁵<https://www.cryst.ehu.es>

⁶<https://stokes.byu.edu/iso/findsym.php>

con frecuencias positivas representan mínimos locales de la energía respecto a desplazamientos atómicos, mientras que frecuencias negativas corresponden a inestabilidades de la estructura, con pérdida de elementos de simetría respecto de la estructura de referencia. Fonones serán calculados con el software PHONOPY [23], el cual está basado en las aproximaciones armónica y de la súper-celda con condiciones de borde periódicas.

4. Hipótesis y Objetivos

4.1. Hipótesis

Los antiferroeléctricos tienen una estrecha relación con ferroeléctricos, en el sentido que además de las estructuras no polar de referencia, y polar ferroeléctrica, poseen una tercera estructura antipolar como estado basal. Por lo tanto, la hipótesis de este trabajo es que es posible descubrir nuevos antiferroeléctricos a partir de ferroeléctricos conocidos, buscando estructuras antipolares que compitan en energía con la estructura polar ferroeléctrica. La diferencia de energía entre las estructuras antipolar y polar, pueden ser modificada a través de efectos externos como tensión epitaxial, presión, y composición química. Este trabajo utilizara métodos computacionales de primeros principios para predecir materiales y fases dieléctricas. Métodos de primeros principios permiten acceder estructuras metaestables, y calcular observables que son difíciles de acceder experimentalmente como polarización, brecha electrónica, fonones, etc.

4.2. Objetivo General

Diseñar y descubrir nuevos materiales antiferroeléctricos utilizando cálculos de primeros principios, argumentos de simetrías y bases de datos.

4.3. Objetivos Específicos

1. Investigar y caracterizar sistemáticamente propiedades estructurales de materiales antiferroeléctricos usando cálculos de primeros principios y bases de datos.
2. Analizar distorsiones estructurales polares y antipolares utilizando modos de simetría.
3. Predecir y estabilizar materiales antiferroeléctricos a través de primeros principios y efectos externos como tensión epitaxial y composición química.
4. Estudiar la transición de fase antipolar-polar de familias de materiales específicos utilizando la teoría de Landau.

5. Cálculos Preliminares

A modo de ejemplo, mostramos cálculos preliminares para las perovskitas ferroeléctrica KNbO_3 y antiferroeléctrica NaNbO_3 .

5.1. Diagrama de fonones para NaNbO_3 y KNbO_3

Realizamos cálculos de diagrama de fonones para investigar inestabilidades estructurales de KNbO_3 y NaNbO_3 . Nuestros resultados coinciden con trabajos previos [24]. Nuestros resultados muestran que KNbO_3 y NaNbO_3 poseen fonones con frecuencias imaginarias, lo que indica inestabilidad de la fase cúbica. En ambas perovskitas las inestabilidades se presentan en los puntos de alta simetría Γ , X y M , en la zona de Brillouin para una red cúbica simple. Analizando el vector propios asociado a la inestabilidad en el punto Γ , se verifica que esta corresponde a una distorsión polar ferroeléctrica, donde los átomos de Nb se desplazan en contra de los átomos de oxígeno. Sin embargo, en el caso de NaNbO_3 , existe una inestabilidad adicional en el punto R (ver Figura 4), la cual corresponde a rotaciones de los octaedros. Como veremos mas abajo, la combinación de inestabilidades antipolares a lo largo del segmento $\Gamma - X$ y de rotaciones de octaedros en el punto R son responsables de la existencia de antiferroelectricidad en NaNbO_3 .

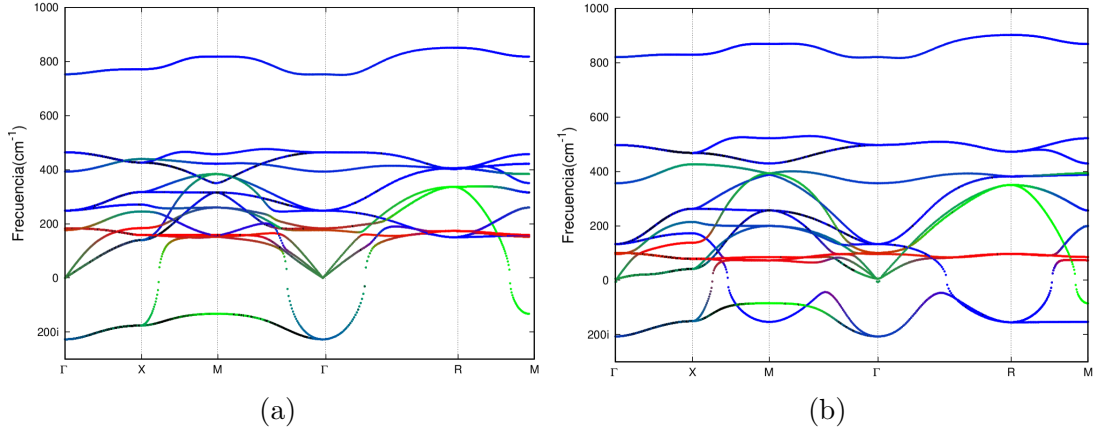


Figura 4: Calculo de dispersión de fonones para KNbO_3 (gráfica izquierda) y NaNbO_3 (gráfica derecha), a lo largo de varias líneas de alta simetría en la zona de Brillouin de la celda cúbica. Para cada frecuencia, el color denota la magnitud del desplazamiento de los átomos en el vector propio asociado (desplazamiento de átomos A, B y oxígeno son denotados en rojo, verde y azul, respectivamente)

5.2. Calculo de energías

Utilizamos cálculos de primeros principios para calcular la energía total de las estructuras de interés para KNbO_3 y NaNbO_3 (ver tabla 1). Nuestros resultados son equivalentes a los reportados en Materials Project. Para KNbO_3 , nuestros resultados muestran

KNbO ₃		NaNbO ₃	
Grupo Espacial	Energía (meV)	Grupo Espacial	Energía (meV)
Pm-3m	0	Pm-3m	0
Amm2	-8.6	R3c	-202.5
—	—	Pbcm	-212.6

Cuadro 1: Energías totales para las estructuras perovskitas de KNbO₃ y NaNbO₃ obtenidas usando cálculos de primeros principios con LDA.

que la estructura Amm2 es mas estable que la estructura cúbica, en acuerdo con los cálculos de fonones y la evidencia experimental. Para el caso de NaNbO₃, las estructuras polares son también estables, como en el caso de KNbO₃. Sin embargo, la existencia de la inestabilidad en *R*, le permite a NaNbO₃ reducir aun mas su energía y adoptar las estructuras Pbcm y R3c. En este caso, la estructura de menor energía resulta ser Pbcm, y por lo tanto, NaNbO₃ es antiferroeléctrico.



Figura 5: Representación esquemática de las estructuras y transiciones de fase presentes en (a) ferroelectrico KNbO₃ y (b) antiferroelectrico NaNbO₃.

5.3. Capacidad y experiencia del equipo de trabajo

El profesor guía, PhD Sebastian E. Reyes-Lillo, posee amplia experiencia usando métodos de primeros principios e investigando fenómenos ferroelectricos en colaboración con investigadores teóricos y experimentales. Este proyecto sera realizado utilizando los recursos computacionales del supercomputador Fénix del Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad Andrés Bello, y del Laboratorio Nacional de Alto Rendimiento Computacional (NLHPC). Las simulaciones computacionales serán realizadas con el código Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). El grupo del Profesor Reyes-Lillo posee licencia para el uso del código VASP (número 20-0051).

6. Plan de Trabajo

Año 1

- Revisión bibliográfica de artículos y libros relacionados con cálculos de primeros principios, transiciones de fase y antiferroelectricidad (3 meses).
- Calcular propiedades estructurales de antiferroeléctricos prototípicos conocidos en perovskitas de óxido, con el objetivo de adquirir experiencia en cálculos de estos sistemas y así poder encontrar una metodología adecuada para otras familias distintas de las perovskitas (3 meses).
- Utilizar la librería de ferroeléctricos conocidos para identificar posibles candidatos antiferroeléctricos utilizando códigos para manejar bases de datos como pymatgen y pypotropy (4 meses).
- Redactar una primera publicación sobre los antiferroeléctricos identificados directamente de la librería de ferroeléctricos (2 meses).

Año 2

- Analizar la transición antipolar-polar de los materiales antiferroeléctricos identificados anteriormente en familias distintas a las perovskitas utilizando modelos de Landau (2 meses).
- Generalizar la búsqueda de materiales antiferroeléctricos variando la composición química de los materiales identificados anteriormente (4 meses).
- Estudiar el efecto de tensión epitaxial en la estabilidad de las fases antiferroeléctricas y en la transición antiferroeléctrica antipolar-polar (2 meses).
- Redactar una publicación sobre los antiferroeléctricos identificados variando la composición química de los materiales (2 meses).
- Redactar el informe final de tesis para posterior entrega a comisión examinadora (2 meses).

Referencias

1. Rabe, K. M.; Ahn, C. H. y Triscone, J.-M., *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, Springer, 1997.
2. Lines, M. E. y Glass, A. M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford Uni, 2001.
3. Rabe, K. M. *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications* **2013**, 221-244.
4. Yamakawa, K.; Wa Gachigi, K.; Trolier-McKinstry, S. y Dougherty, J. P. *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 5169 -5176.
5. Xu, B.; Ye, Y. y Cross, L. E. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 2507.
6. Mischenko, A. S.; Zhang, Q.; Scott, J. F.; Whatmore, R. W. y Mathur, N. D. *Science* **2006**, *311*, 1270.
7. Parui, J. y Krupanidhi, S. B. *Physica Status Solidi* **2008**, *2*, 230–232.
8. Mishra, S. K.; Choudhury, N.; Chaplot, S. L.; Krishna, P. S. y Mittal, R. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2007**, *76*, 024110.
9. Reyes-Lillo, S. E. y Rabe, K. M. *Physical Review B* **2013**, *88*, 180102(R).
10. Smidt, T. E.; Mack, S. A.; Reyes-Lillo, S. E.; Jain, A. y Neaton, J. B. *Scientific Data* **2020**, *7*, 1-22.
11. Benedek, N. A. y Fennie, C. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*.
12. Kittel, C. *Physical Review* **1951**, *82*.
13. Liu, H. y Dkhil, B. *Zeitschrift fur Kristallographie* **2011**, *226*, 163–170.
14. Shirane, G. y Pepinsky, R. *Physical Review* **1953**, *91*, 812-815.
15. Sciau, P.; Kania, A.; Dkhil, B.; Suard, E. y Ratuszna, A. *Journal of Physics Condensed Matter* **2004**, *16*, 2795-2810.
16. Bennett, J. W.; Garrity, K. F.; Rabe, K. M. y Vanderbilt, D. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 017603.
17. Reyes-Lillo, S. E.; Garrity, K. F. y Rabe, K. M. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2014**, *90*, 1-5.
18. Jain, A.; Persson, K. A. y Ceder, G. *APL Materials* **2016**, *4*, 053102.
19. Garrity, K. F. *Physical Review B* **2018**, *97*, 1-7.
20. W. Kohn and L.J. Sham *Physical Review* **1965**, *140*, A 1133.
21. Perdew, J. P. A. Z. *Physical Review B* **1981**, *23*, 5048-5077.
22. Stefano Baroni, S. d. G. y Corso, A. D. *Reviews of Modern Physics* **2001**, 549.
23. Togo, A. y Tanaka, I. *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 1-5.
24. MacHado, R.; Sepiarsky, M. y Stachiotti, M. G. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, *84*, 1-7.