



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**SÍNTESIS Y CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTRÓNICAS DEL MATERIAL  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  APLICANDO EL FORMALISMO  
DE LA TEORÍA FUNCIONAL DENSIDAD (DFT)**

**Jaider Alberto Peña Negrete**

**Universidad Nacional de Colombia  
Departamento de Física  
Maestría en Física  
Bogotá – Colombia  
2013**

**SÍNTESIS Y CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTRÓNICAS DEL MATERIAL  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  APLICANDO EL FORMALISMO  
DE LA TEORIA FUNCIONAL DENSIDAD (DFT)**

**Jaider Alberto Peña Negrete**

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:  
**Magister en Ciencias - Física**

Director:

**Dr. David Landínez Téllez**

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

**Universidad Nacional de Colombia  
Departamento de Física  
Maestría en Física  
Bogotá – Colombia  
2013**

## *Dedicatoria*

*A todas las personas que estuvieron presentes en mis metas, son muchas y una página no sería suficiente para agradecerles todo el apoyo y motivación brindada para lograr este reto.*

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica. Esa fuerza es la voluntad”.(Albert Einstein)*

## Agradecimientos

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Le doy gracias a mis Padres Aura Rosa Negrete y Enrique Elías Peña por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, los cuales han sido de gran importancia para lograr esta meta, pero sobre todo por ser un buen ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos Pedro, Efrén, Huber, Marelvís, Darío Y José Miguel por el apoyo constante en cada uno de mis logros profesionales.

A mi pareja incondicional Yariela Castañeda porque me ha enseñado que con responsabilidad y dedicación se puede lograr todo lo que se proponga en esta vida.

A todos los profesores que han depositado cada conocimiento que habita en mi mente, pero en especial al Director David Landínez y el Doctor Ramiro Cardona por la paciencia y colaboración, por haber guiado el desarrollo de este trabajo y la culminación del mismo.

A cada uno de mis compañeros de la maestría que de una u otra manera fueron referentes y compañía en los momentos difíciles, en especial a los compañeros de grupo Jorge Cardona, Sergio Hidalgo, Carlos Triana y a mis compañeros de constantes luchas y batallas John Vargas Y Walter Gonzales.

A cada uno de los miembros de mi familia y amigos que con voces de aliento me daban fuerza para seguir adelante y no desistir en este triunfo tan difícil de obtener por las circunstancias en las que se desarrollaron.

A mi gente del Plan la Guajira por confiar en mí.

A la Universidad Nacional de Colombia por la educación brindada.

## Resumen

Las perovskitas son materiales que tienen propiedades tecnológicas y científicas interesantes. En particular, cuando se presentan distorsiones estructurales, puestos vacantes y modificaciones en su composición, estas pueden inducir una gran variedad de propiedades físicas y químicas. La perovskita ideal tiene como fórmula  $ABO_3$ , al introducir cambios de diferentes cationes sobre el sitio octaédrico de la celda unitaria de la perovskita primitiva, el ordenamiento catiónico conduce a una perovskita doble, que es identificada con la fórmula  $A_2BB'O_6$ . En este trabajo se realiza la síntesis por medio de la Reacción del Estado Sólido (RES) y el estudio de la estructura cristalina de la perovskita compleja  $Sr_2TiCrO_6$ , por medio de difracción de rayo X y mediante la aplicación del refinamiento Rietveld, utilizando el código GSAS. Los resultados revelaron la cristalización de la perovskita compleja con un grupo espacial  $I4/mmm$  (#139) y parámetros de red  $a = b = 5.5250 \text{ \AA}$ , y  $c = 7.8121 \text{ \AA}$ . A partir de los datos experimentales se realizaron los cálculos de la estructura electrónica y la densidad de estados (DOS), por medio de la Teoría Funcional Densidad (DFT) y el código Quantum ESPRESSO. Para estos cálculos se utilizó el método de Ondas Linealizadas Planas (LPW) y el potencial de correlación de cambio fue tratado usando la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Los cálculos de las estructuras electrónicas revelan que este material se comporta como un conductor débil y una baja contribución de los orbitales del metal de transición (Cr) cerca del nivel de Fermi. Por medio de las mediciones de polarización en función del campo eléctrico, se puede observar las curvas de histéresis característica primordial en los materiales ferroeléctricos. Aplicando la fórmula de Scheller y teniendo en cuenta las imágenes del SEM, se puede afirmar que la superficie muestra una homogeneidad granular y estos granos oscilan entre  $0.5 \mu m$  y  $2.1 \mu m$ .

**Palabras clave:** Materiales tipo Perovskitas, Teoría Funcional Densidad (DFT), Materiales Ferroeléctricos.

## Abstract

The perovskites are material that has technological and scientific interesting characteristics. Especially when they present structural distortions, vacant positions and modifications in his composition, these can induce a great variety of physical and chemical properties. The ideal perovskite has as formula  $ABO_3$ , on having introduced changes of different cations on the octahedric site of the unitary cell of the primitive perovskite, the cationic classification leads a double perovskite, which is identified by the formula  $Sr_2TiCrO_6$ . By means of the diffraction of X-rays and by means of the application of the refinement of the Rietveld, using the code GSAS. the results revealed the crystallization of the complex perovskite with a spatial group  $I4/mmm$  (#139) and parameters of network  $a = b = 5.5250 \text{ \AA}$  , and  $C = 7.8121 \text{ \AA}$ , from the experimental information there were realized the calculations of the electronic structure and the density of conditions (TWO), by means of the Functional theory Density (DFT) and the code Quantum ESPRESSO. For these calculations I use the method of Linearized Flat waves (LPW) and the potential of correlation was treated using the approximation of the Widespread Gradient (GGA). The calculations of the electronic structures reveal that this material behaves as a weak driver and a low contribution of the orbital ones of the metal of transition (Cr) near Fermi level by means of the measurements of polarization depending on the electrical field; it is possible to observe the curves of hysteresis, basic characteristic in the materials ferroelectrics. Applying Scherrer formula and having in it counts the images of the SEM, it is possible to affirm that the surface shows a granular homogeneity and these grains range between  $0.5 \mu m$  and  $2.1 \mu m$ .

**Key words:** Material type Perovskites, Functional Theory Density (DFT), Materials ferroelectrics.

# CONTENIDO

	Pag
Listado de Tablas.....	.9
Listado de Figuras .....	10
Introducción.....	13
<b>Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre Perovskitas.....</b>	<b>15</b>
1.1. Materiales tipo Perovskita: Características generales y propiedades cristalinas.....	15
1.1.2. Factor de Tolerancia.....	19
1.1.3. Distorsiones Cristalinas en Perovskitas.....	20
1.2. Propiedades Eléctricas.....	21
1.2.1. Materiales Dieléctricos.....	21
1.2.2. Tipos de Polarización.....	22
1.2.3.1. Polarización Electrónica.....	22
1.2.3.2. Polarización Iónica.....	22
1.2.3.3. Polarización de Orientación o Molecular.....	23
1.2.4. Ferroelectricidad.....	24
1.2.4.1. Dominios Ferroeléctricos.....	26
<b>Capítulo 2: Aspectos teóricos de la Teoría Funcional Densidad.....</b>	<b>27</b>
2.1. Hamiltoniano Molecular.....	27
2.2. Aproximación de Born – Oppenheimer.....	28
2.3. La Teoría del Funcional Densidad (DFT).....	29
2.4. Los Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	30
2.5. Ecuación de Kohn – Sham.....	32
2.5.1. Métodos de solución para las ecuaciones de Kohn-Sham...34	
2.5.1.1. Método de Ondas Planas.....	35

2.5.1.2. Método de Ondas Planas Aumentadas (APW).....	35
2.5.1.3. Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW).....	37
2.6. Pseudopotenciales.....	38
2.6.1. Propiedades de los pseudopotenciales.....	39
2.6.2. Tipos de pseudopotenciales.....	39
<b>Capítulo 3: Proceso de sinterización.....</b>	<b>40</b>
3. Procedimiento Experimental.....	40
3.1. Predicción de la estructura cristalina.....	40
3.2. Estequiometría del material.....	41
3.3. Macerado, tratamientos térmicos y evolución se la fase del material a partir de los difractogramas.....	43
<b>Capítulo 4: Resultados y Discusión.....</b>	<b>51</b>
4. Resultados y Discusión.....	51
4.1. Búsqueda de los parámetros de red, grupo espacial y posiciones atómicas del material Sr <sub>2</sub> TiCrO <sub>6</sub> .....	51
4.2. Refinamiento Rietveld y estructura del material Sr <sub>2</sub> TiCrO <sub>6</sub> .....	57
4.3. Medida de polarización del compuesto Sr <sub>2</sub> TiCrO <sub>6</sub> .....	62
4.4. Análisis morfológico del material.....	65
4.5. Cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas del material utilizando el formalismo del DFT.....	66
Conclusiones y Perspectivas.....	71
Bibliografía.....	72
Anexos.....	75

## Lista de tablas

<b>Tabla 3-1:</b> Cantidades y purezas de los óxidos de partida utilizados.....	42
<b>Tabla 4-1:</b> Posiciones atómicas, parámetros de red y factor de tolerancia calculados por medio del SPuDS.....	52
<b>Tabla 4-2:</b> Posiciones atómicas y grupos espaciales en la literatura [32].....	52
<b>Tabla 4-3a:</b> Posiciones atómicas, parámetros de red y grupo espacial para el patrón teórico del material.....	56
<b>Tabla 4-3b:</b> Posiciones atómicas, parámetros de red y grupo espacial para el patrón teórico correspondiente a la impureza $\text{SrCrO}_4$ en el material.....	56
<b>Tabla 4-4 a:</b> Parámetros de red y grupo espacial del material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , después del refinamiento Rietveld con la impureza.....	58
<b>Tabla 4-4 b:</b> Parámetros de red y grupo espacial de la impureza $\text{SrCrO}_4$ , después del refinamiento Rietveld.....	59
<b>Tabla 4-5:</b> Parámetros de red y grupo espacial del material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ .....	60

## Lista de figuras

<b>Figura 1:</b> Ubicación de perovskitas naturales en la superficie terrestre [5].....	16
<b>Figura 1-2:</b> Estructura ideal tipo Perovskita $ABO_3$ , donde el catión del centro es A (Verde), el de las esquinas del cubo es B (Blancos) y los que se encuentran en la mitad de los lados del cubo son los O (Rojos).....	17
<b>Figura 1-3:</b> Estructura Tipo Perovskita tipo [8].....	18
<b>Figura 1-4:</b> Estructura cristalina de una Perovskita Doble tipo $A_2FeMoO_6$ [9].....	19
<b>Figura 1-5:</b> Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) Distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) Vista de distorsión para una red [13,14].....	21
<b>Figura 1-6:</b> (a) Polarización electrónica resultante de la distorsión de la nube electrónica. (b) Polarización iónica causada por los desplazamientos relativos de los iones. (c) Respuesta de los dipolos eléctricos permanentes alineados en la misma dirección del campo eléctrico[16].....	23
<b>Figura 1-7:</b> Ciclo de histéresis ferroeléctrico típico mostrando los dominios en función del campo eléctrico (E) aplicado [19].....	25
<b>Figura 1-8:</b> Imagen de los dominios ferroeléctricos. Las flechas indican la dirección de la polarización en cada dominio [20].....	26
<b>Figura 2-1:</b> División de la celda unitaria. Aproximación de Muffin Tin.....	35
<b>Figura 3-1:</b> Horno empleado en el secado de los precursores y el tratamiento térmico hasta 1150 °C.....	41
<b>Figura 3-2:</b> Balanza empleada en el pesado de los precursores.....	42
<b>Figura 3-3:</b> Mortero de ágata empleado en la mezcla de los precursores.....	43
<b>Figura 3-4:</b> Bosquejo de rampas de temperaturas para 800, 900,1000 y 1100 °C con un tiempo de 24 horas cada una.....	44
<b>Figura 3-5:</b> Óxido precursor $Cr_2O_3$ (azul), $TiO_2$ (rojo) y $SrCrO_3$ (verde), en la parte inferior del difractograma, presentes en la muestra con una temperatura de 900°C – 24h.....	44

<b>Figura 3–6:</b> Difractogramas de la muestra de los 800°C a los 1400°C, presencia de la impureza en el intervalo $2\theta$ de los 24.13° a los 30.19°.....	45
<b>Figura 3-7a:</b> Matriz de acero para empastillar.....	46
<b>Figura 3-7b:</b> Prensa hidráulica empleada.....	46
<b>Figura 3-8:</b> Bosquejo del tratamiento térmico a 1150 °C (24 horas), 1150°C (40 horas), 1250 °C (3 horas) y 1400°C (3 Horas).....	47
<b>Figura 3-9:</b> Evolución de la estructura de la muestra teniendo en cuenta el tratamiento térmico aplicado.....	48
<b>Figura 3-10a:</b> Difractograma de la muestra a los 1000°C – 24 h y los Óxidos precursores $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (verde), $\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{SrCrO}_3$ (rojo), en la parte inferior del difractograma, presentes en ella.....	49
<b>Figura 3 -10b:</b> Óxido precursor $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (verde), $\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{SrCrO}_3$ (rojo) en la parte inferior del difractograma, presentes en la muestra con una temperatura de 1150°C – 24h.....	49
<b>Figura 3-10c:</b> Difractograma de la muestra a los 1150°C – 40 h, sin presencia de los Óxidos precursores.....	50
<b>Figura 4-1:</b> Entorno del programa SPuDS.....	53
<b>Figura 4-2:</b> Relación entre el patrón experimental 1150°C – 40h y el patrón teórico, utilizando el programa PCW.....	54
<b>Figura 4-3:</b> Grupo espacial, parámetros de red y posiciones atómicas en primera intención para el material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ .....	55
<b>Figura 4-4:</b> Comparación de los patrones teóricos de la impureza $\text{SrCrO}_4$ (azul) y el material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ (rojo) y el experimental (negro).....	55
<b>Figura 4-5:</b> Patrón de difracción obtenido a partir del refinamiento Rietveld para $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ y $\text{SrCrO}_4$ . Patrón experimental (color rojo), patrón teórico (color negro) y diferencia entre teórico y experimental (color azul inferior).....	58
<b>Figura 4-6:</b> Patrón de difracción obtenido a partir del refinamiento Rietveld para $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ . Patrón experimental (color rojo), patrón teórico (color negro) y diferencia entre teórico y experimental (color azul inferior).....	60
<b>Figura 4-7:</b> Estructura tipo perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , construida a partir de los datos obtenidos del refinamiento Rietveld utilizando el programa Vesta.....	61
<b>Figura 4-8:</b> Entono del programa Visión – versión 3.1.1. ....	63

<b>Figura 4-9:</b> Polarímetro Radiant Technologies model 609A con su respectiva celda de medición.....	64
<b>Figura 4- 10:</b> Polarización del material según el voltaje aplicado, el comportamiento de la primera polarización interior fue con un voltaje de 400 V, luego se fue aumentando de 100 en 100 V.....	64
<b>Figura 4-11:</b> Microestructura del compuesto $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ a diferentes aumentos (a) Magnificación 1000 X (b) Magnificación 5000 X (c) Magnificación 10000 X (d) Magnificación 20000 X. Cada una con un HV de 30.0 kV.....	65
<b>Figura 4-12:</b> Archivo de entrada para realizar el cálculo de la energía total del sistema.....	67
<b>Figura 4-13:</b> Archivos de entrada para el cálculo de la densidad de estados del material.....	69
<b>Figura 4-14:</b> Archivos de entrada para la DOS y PDOS.....	69
<b>Figura 4-15:</b> DOS totales para la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ para arriba y abajo con polarización de espín. El nivel de Fermi está situada en $E = 0$ eV.....	70

# Introducción

Para llegar a una estructura determinada de nuevos materiales es importante tener en cuenta ciertas materias primas, conocer técnicas de procesado y un procedimiento controlado para obtener un resultado final. Esta estructura es la responsable de las propiedades del material y por ende del comportamiento y la variedad de aplicaciones [1].

Durante las últimas tres décadas se ha intensificado el estudio de materiales tipo perovskita debido a la variedad de sus propiedades físicas y en consecuencia sus potenciales aplicaciones tecnológicas. La investigación de sus características morfológicas, estructurales, mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas, ha revelado la gran cantidad de posibilidades de optimización y mejoramiento de los procesos eléctricos, ópticos y termodinámicos en estos materiales cerámicos [1,2].

Diferentes propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, más aún, el control de estos parámetros es crítico dentro de los procesos de producción de este tipo de compuestos. Por ejemplo, existen perovskitas que hacen parte del denominado grupo de materiales “multiferróicos”, los cuales poseen dos o más propiedades conmutables como lo son la polarización y la magnetización espontánea, en ellos coexisten ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos que muestran acoplamientos (inducción de polarización y magnetización por un campo magnético) fuertes que son poco frecuentes [1 , 2].

En los últimos años se han desarrollado materiales que, debido a su estructura, presentan nuevas propiedades, y por tanto tienen aplicaciones en campos tan diversos como son la transmisión de información mediante luz, el almacenamiento de datos, la generación y el transporte de energía eléctrica, la síntesis de catalizadores, la elaboración de textiles más resistentes, o la implantación de nuevos implantes óseos [3].

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) ha sido durante mucho tiempo la base de cálculos de estructura electrónica en la física del estado sólido. En los 90 se hizo muy popular en química cuántica. Esto es porque con funcionales aproximados se puede proporcionar un equilibrio entre la precisión útil y costo computacional. Esto permitió a sistemas con muchas partículas ser tratados por los métodos tradicionales utilizando abinitio, conservando gran parte de su exactitud. Actualmente, los métodos basados en la función de onda, ya sea variacionales o perturbativas, pueden aplicarse para encontrar resultados muy precisos en sistemas con pocas partículas, proporcionando puntos de referencia para el desarrollo de los funcionales de densidad, que luego se pueden aplicar a sistemas mucho más grandes o con muchas partículas [4].

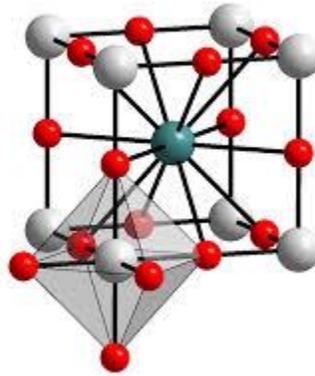
# Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre Perovskitas.

Este capítulo está dedicado a conocer un poco sobre las estructuras cristalinas y las propiedades de las perovskitas; comenzando con las características, clasificaciones generales de las mismas y terminando con sus propiedades eléctricas y ferroeléctricas.

## 1. 1. Materiales tipo Perovskita: Características generales y Propiedades Cristalinas.

La perovskita es un mineral u Óxido del grupo IV, el cual cristaliza en forma ortorrómbica o pseudocúbica, este mineral tipo perovskita natural es escaso en la superficie terrestre, y la ubicación más cercana a nuestro país es Brasil, Figura 1 [5]. Las perovskitas son cerámicas, como por ejemplo el material  $\text{CaTiO}_3$ , que usualmente, forman estructuras cúbicas, pero con una variedad de estructuras cristalinas que presentan comportamiento desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos y ferroeléctricos [6].

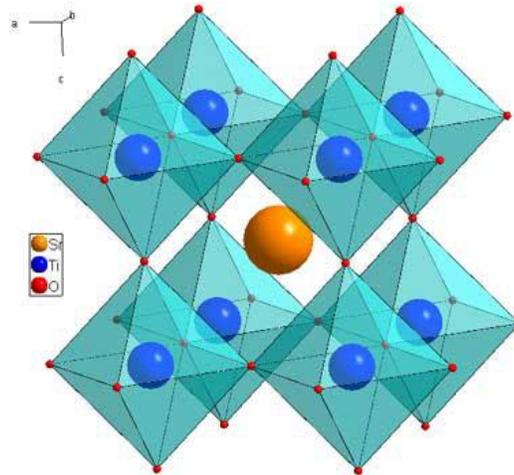




**Figura 1-2:** Estructura ideal tipo Perovskita  $ABO_3$ , donde el catión del centro es **A** (Verde), el de las esquinas del cubo es **B** (Blancos) y los que se encuentran en la mitad de los lados del cubo son los **O** (Rojos).

Para alterar o modificar las Perovskita ideales, el catión A pueden ser remplazado por metales alcalinos, alcalinotérreos o una tierra rara como el Lantano, el catión B se sustituye por metales de transición y puede remplazarse las posiciones de X por halógenos, pero generalmente es ocupada por Oxígeno [6].

Si en un material tipo perovskita existen dos cationes por cada tres aniones, se puede afirmar que no son estequiométricas y esto se debe a los sitios vacantes donde normalmente estarían los átomos o son deficientes de oxígeno, lo que induce la presencia de capas que constan de cationes B rodeados por cuatro átomos de oxígeno en lugar de los habituales seis [8]. Estas capas están entremezcladas con las que tienen octaedros normales.



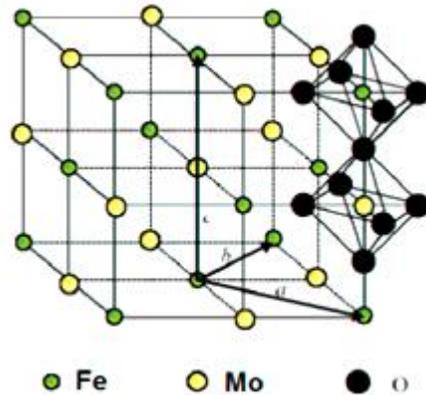
**Figura 1-3:** Estructura Tipo Perovskita tipo [8]

La estructura ideal de las perovskitas  $ABX_3$ , está sujeta a cambios o variaciones en la composición, especialmente en los cationes A y B. Lo anterior puede ser representado como  $A_{1-x}A'_xB'O_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ , con vacancias catiónicas como  $A_xB_{1-x}BO_3$  y sistemas con deficiencia de oxígeno y ordenamiento catiónico como en el tipo A (B'B'')  $O_{3-\delta}$ . Los anteriores sistemas se denominan **perovskitas complejas** y se dividen en:

- Tipo A (B' $_{2/3}$ B'' $_{1/3}$ )  $O_3$  donde ambos contienen un menor estado de valencia que el elemento con valencia mayor.
- Tipo A (B' $_{1/3}$ B'' $_{2/3}$ )  $O_3$  donde ambos contienen un mayor estado de valencia que el elemento con menor valencia.
- Tipo A (B' $_{1/2}$ B'' $_{1/2}$ )  $O_3$  donde B está en iguales cantidades.
- Tipo A (B' $_xB''_y$ )  $O_{3-\delta}$  con fases deficientes en oxígeno.
- Tipo  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  consideradas perovskitas hexagonales.

Considerando la forma  $A_2BB'O_6$ , esta posee octaedros inclinados donde las ocupaciones A o B, pueden ser sustituidos por dos o más tipos de cationes, estas desviaciones son características de perovskitas dobles como se muestran en la figura 1-4 [9]. Para esta forma los cationes B y B' se alternan por toda la estructura y nuevamente se comportan

como iones de metales de transición de radios iónicos similares, ubicados en el centro de un octaedro de oxígenos.



**Figura 1-4:** Estructura cristalina de una Perovskita Doble tipo  $A_2FeMoO_6$  [9].

### 1.1.2. Factor de Tolerancia

Este parámetro afecta las propiedades dieléctricas del material debido a que está relacionado con la simetría del sistema. El factor de tolerancia es un criterio para determinar dónde se ubican las estructuras de las perovskitas y su respectiva estabilidad para un determinado grupo de cationes y aniones. En la estructura perovskita ideal el catión A se encuentra coordinado con 12 aniones de oxígeno y los cationes B con 6 aniones de oxígeno. Normalmente se tiene que el catión A es más grande que el catión B y los aniones de oxígeno están coordinados con 2 cationes B y cuatro cationes A, como se mostró en la figura 1-4. Este factor “ $t$ ” como se denota, está expresado como:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (1)$$

Donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  corresponden a los radios cristalinos o reticulares para los cationes A y B y el anión O respectivamente y para los cuales se encuentran valores reportados en tablas [10].

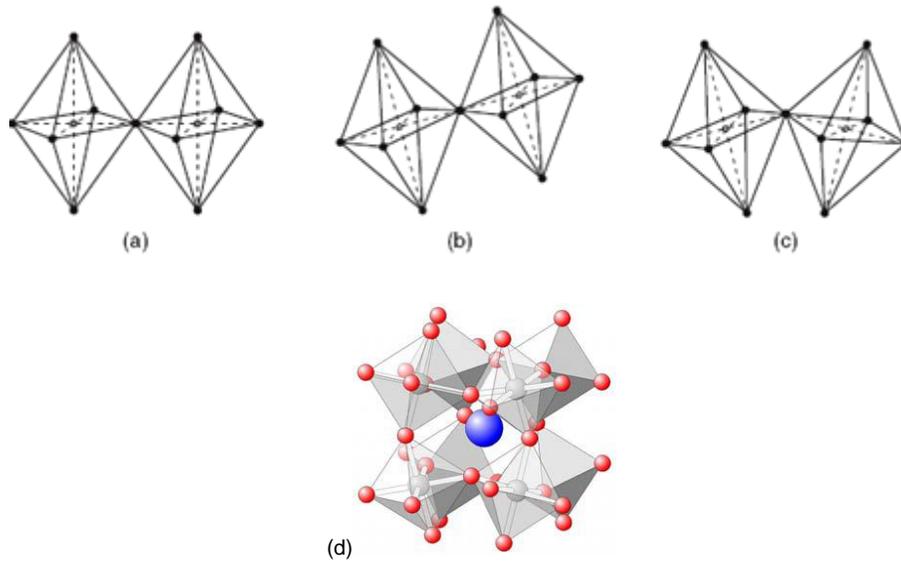
Goldshmidt [11], define el factor de tolerancia como la variable a tener en cuenta para los límites del tamaño de los cationes que permite formar una fase tipo perovskita y está dado por la expresión mostrada en la ecuación 2 [12].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2 \left[ \frac{R_B + R_{B'}}{2} + R_O \right]}} \quad (2)$$

Cuando los cationes A tienen un mayor tamaño que los cationes B, estos tienen mayor espacio para moverse, en este caso la simetría del sistema es baja y por ende tiene un factor de tolerancia por debajo de 1 y cuando  $t$  es menor a 1 los cationes B tienen un tamaño mayor. También el factor de tolerancia se relaciona con el modo de empaquetamiento de los iones dentro de la celda perovskita; cuando  $t = 1$  se forma una estructura cúbica y alrededor de valores de  $t = 1$ , la simetría de la perovskita es menor y se forman las diferentes estructuras cristalinas como ortorrómbica, tetragonales entre otras.

### 1.1.3. Distorsiones Cristalinas en Perovskitas

Hay Perovskitas que en su estructura los octaedros como se mostraron en las figuras anteriores los ejes se encuentran alineados, pero hay momentos en que estos octaedros giran, se inclinan y la estructura disminuye su simetría, ocasionando que la estructura colapse alrededor de los cationes A ya que estos son pequeños en comparación con los cationes B. La baja simetría, también depende de la temperatura y la composición; esto altera las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas entre otras. Lo anterior también se conoce como distorsión estructural la cual puede ser en fase o antifase dependiendo de la energía del sistema, estas distorsiones se ilustra en la figura 1-5 [13,14].



**Figura 1-5:** Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) Distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) Vista de distorsión para una red [13, 14].

## 1.1 Propiedades Eléctricas

### 1.2.1. Materiales Dieléctricos

Los materiales dieléctricos son aquellos que no poseen electrones libres en su estructura, en otras palabras son materiales que tienen sus electrones fuertemente ligados en el núcleo y por ende necesita gran energía para desplazarlo de un átomo a otro. Hay un fenómeno interesante cuando un material dieléctrico responde a la acción de un campo eléctrico externo con desplazamientos relativos infinitesimales de su carga positiva con respecto a la carga negativa, lo cual genera un dipolo eléctrico en la muestra dieléctrica, este se llama Polarización. Si el dieléctrico, aun cuando sea eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico en los puntos exteriores e interiores al dieléctrico y esto se debe a su polarización espontánea. La redistribución de las partículas cargadas genera un momento eléctrico total, esto se debe a la suma de las contribuciones de todos los momentos eléctricos (dipolares).

El campo eléctrico total, es entonces, la suma del campo externo y el campo interno creado por las partículas cargadas dentro del dieléctrico. Los materiales cerámicos son considerados materiales dieléctricos y exhiben buenas propiedades aislantes, sin embargo, en la actualidad se fabrican cerámicas que presentan todo tipo de conducción eléctrica, como semiconductores y superconductores [15].

## 1.2.2. Tipos de Polarización

Los materiales dieléctricos presentan al menos uno de los siguientes tipos de polarización, esto depende del material y de la aplicación del campo externo. Existen 3 tipos o fuentes de polarización: electrónica, iónica y de orientación.

### 1.1.3.1. Polarización Electrónica

La polarización electrónica puede ser inducida en diferentes grados en todos los átomos. Al aplicar el campo eléctrico en el material, el átomo se distorsiona y los electrones se concentran al lado del núcleo, cerca del extremo positivo del campo figura 1-6 (a) [16]. Este tipo de polarización se encuentra en todos los dieléctricos y se presenta cuando el campo eléctrico está presente.

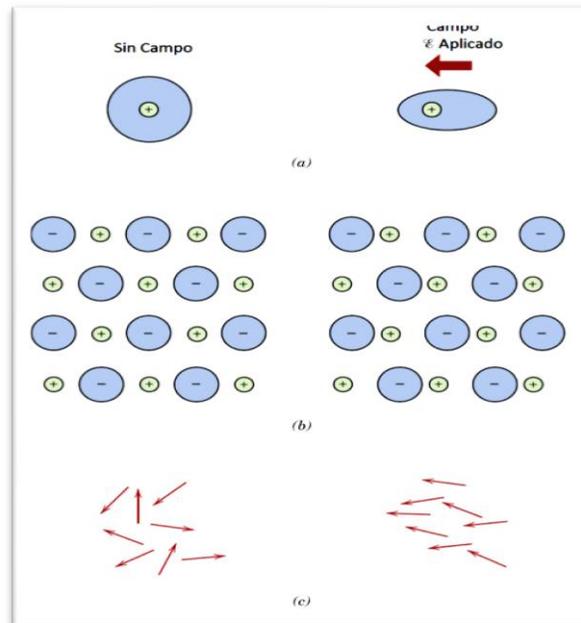
### 1.1.3.2. Polarización Iónica

Al aplicar un campo eléctrico a un material iónico, las uniones entre los iones se deforman elásticamente, se redistribuyen las cargas dentro del material y los cationes y aniones se alejan o acercan dependiendo de la dirección del campo eléctrico. Este fenómeno se describe en la figura 1-6 (b) [16], donde la magnitud del momento dipolar de cada par iónico  $p_i$ , es igual al producto del desplazamiento relativo  $d_i$  y la carga de cada ion, así [16]:

$$p_i = qd_i \quad (3)$$

### 1.1.3.3. Polarización de Orientación o Molecular

La polarización de orientación ocurre en moléculas polares que no comparten electrones simétricamente resultando en una separación neta de cargas positivas y negativas. El campo eléctrico aplicado ejerce un torque sobre la molécula que tiende a alinearla en la misma dirección del campo. Los iones de la molécula pueden experimentar un leve desplazamiento que genera un incremento en la polarización iónica. Lo anterior se representa en la figura 1-6 (c) [16]. La tendencia de alineamiento es contrarrestada por las vibraciones térmicas de los átomos, así como decrece la polarización con el aumento de la temperatura.



**Figura 1-6:** (a) Polarización electrónica resultante de la distorsión de la nube electrónica. (b) Polarización iónica causada por los desplazamientos relativos de los iones. (c) Respuesta de los dipolos eléctricos permanentes alineados en la misma dirección del campo eléctrico [16].

### 1.1.4. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan una polarización espontánea, es decir polarización en ausencia de un campo eléctrico externo y por debajo de una temperatura  $T_c$  llamada punto de Curie. También se puede definir como la reversibilidad de los dipolos eléctricos espontáneos en un cristal, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno aparece generalmente en sistemas cristalinos de baja simetría, es decir un sistema donde los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos y además es cooperativo, es decir, la polarización espontánea de una celda unidad interacciona con las vecinas orientándolas en el mismo sentido [17].

Cuando ocurren distorsiones en la red cristalina y giros en los octaedros en la estructura tipo perovskita, estas son algunas causas de ferroelectricidad. Los materiales ferroeléctricos se diferencian de los materiales piroeléctricos, porque los ferroeléctricos tienen la capacidad de cambiar la dirección de polarización y la característica común es la variación de la polarización espontánea con la temperatura. En el estado ferroeléctrico, la simetría de la fase cristalina de un material es menor, en comparación con el estado paraeléctrico; es decir,  $T_c$  se considera una temperatura de transición en donde la estructura cristalina se distorsiona por efecto térmico, facilitando la formación de dipolos y en consecuencia la formación de un momento dipolar neto en el material. Por lo tanto,  $T_c$  (llamada temperatura de Curie) se define como la temperatura de transición ferroeléctrica y en donde por debajo de su valor el material presenta comportamiento ferroeléctrico. Por encima de  $T_c$  la permitividad dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss [18]:

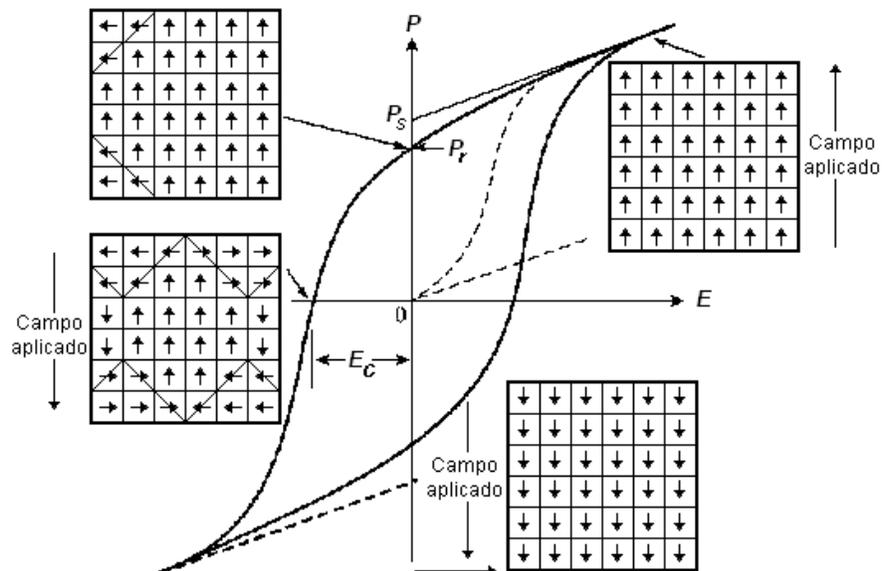
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T-T_c} \approx \frac{C}{T-T_c} \quad (4)$$

donde  $\varepsilon_0$  corresponde al término de permitividad dieléctrica independiente de la temperatura, C es la constante de Curie cuyo valor se encuentra alrededor de  $10^3 \text{ K} - 10^5 \text{ K}$ .

Cuando un dieléctrico es sometido a la influencia de un campo eléctrico externo, el cual se va incrementando lentamente desde un valor de cero, al incrementarse el campo eléctrico el material se polariza, quiere decir que los dipolos eléctricos se alinean

y la polarización se hace máxima, este punto alcanza el máximo valor de polarización y es denominado polarización de saturación  $P_S$ ; luego, el campo eléctrico disminuye hasta hacerse cero por lo tanto la polarización disminuye hasta llegar a un valor, el cual se denomina polarización de remanencia  $P_R$ . Después, al hacer la inversión de la dirección del campo eléctrico externo e incrementar de nuevo su valor, la polarización sigue disminuyendo hasta hacerse cero, este punto que tiene un valor para el campo eléctrico tiene como nombre, campo eléctrico coercitivo  $E_C$ . El aumento progresivo del campo aplicado permite la polarización mayoritaria del material pero en dirección contraria al punto donde se encuentra  $P_S$ .

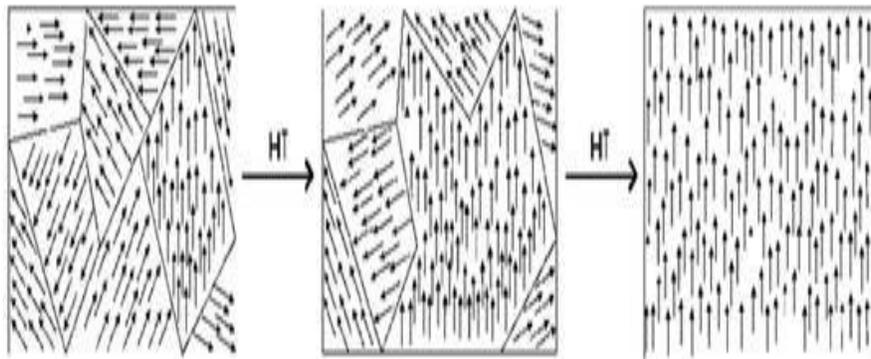
Este comportamiento es representado por las curvas de histéresis eléctricas o curvas de polarización en función del campo aplicado, figura 1-7 [19]. Finalmente, otras causas de la histéresis se deben a la presencia de imperfecciones, defectos de punto, impurezas, dislocaciones, bordes de grano y porosidades en el material.



**Figura 1-7:** Ciclo de histéresis ferroeléctrico típico mostrando los dominios en función del campo eléctrico (E) aplicado [19].

### 1.2.4.1. Dominios Ferroeléctricos

Cuando la polarización puede ser orientada a lo largo de varios ejes cristalográficos equivalentes (que no aplica para el caso de piroeléctricos o materiales no ferroeléctricos), estamos hablando de un estado ferroeléctrico, la formación de dominios uniformemente polarizados pero en diferentes direcciones, esto se presentan cuando el material se enfría por debajo de  $T_C$ , como se observa en la figura 1-8 [20]. En principio el material se presenta como no polar, sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico externo se induce una polarización macroscópica, la cual produce desplazamientos de los dominios que forman paredes. Este fenómeno ayuda a definir una permitividad aparente en función de la temperatura, debido a los valores bajos del campo eléctrico aplicado. Esta permitividad es una medida promedio de todas las posibles orientaciones de los dipolos eléctricos, situación que se presenta por la orientación del campo eléctrico con respecto a los ejes cristalográficos. La polarización de saturación como se habló anteriormente se presenta para valores altos de campo eléctrico aplicado, en este caso la polarización no es una función lineal del campo y tiende a volverse constante.



**Figura 1-8:** Imagen de los dominios ferroeléctricos. Las flechas indican la dirección de la polarización en cada dominio [20].

## Capítulo 2: Aspectos de la Teoría Funcional Densidad.

En este capítulo se tratará la Teoría de la Densidad Funcional (DFT por sus siglas en inglés), partiendo del Hamiltoniano Molecular que nos lleva a la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos. Para la solución de este sistema se necesitan Aproximaciones, teoremas y ecuaciones que son importantes en el desarrollo matemático y para tener un mejor análisis físico.

### 2.1. Hamiltoniano Molecular

Un sólido es una colección de partículas pesadas, cargadas positivamente (los núcleos) y más ligeros, partículas con carga negativa (electrones) [21]. Si tenemos N núcleos, se trata de un problema de N +ZN partículas que interactúan electromagnéticamente. Para esta clase de sistemas no es posible hallar la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, para resolver el problema de muchos cuerpos, existen varios métodos de primeros principios que constan de aproximaciones, permitiendo que el hamiltoniano del sistema tenga una forma más simple. Una de las teorías más conocidas es la de Hartree – Fock y la Teoría de la Densidad Funcional (DFT).

La solución de la ecuación Schrödinger permite obtener las propiedades de un sistema, esta ecuación se escribe como sigue:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_l) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_l, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_l) \quad (5)$$

En el hamiltoniano deben estar definidas todas las interacciones de los cuerpos que constituyen el sólido, esto se evidencia en la energía potencial y cinética del mismo. El hamiltoniano para muchas partículas se define como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (6)$$

Donde  $M_i$  y  $R_i$  son la masa y la posición del núcleo y  $m_e$  y  $r_i$  corresponden a la masa y la posición del electrón. En la ecuación (6) el primer y segundo término hacen referencia a la energía cinética del núcleo y los electrones respectivamente, mientras que los otros términos representan la atracción coulombiana electrón - núcleo y las repulsiones electrón - electrón y núcleo - núcleo. Al remplazar la ecuación (6) en la ecuación (5), se encuentra que es imposible encontrar una solución para la ecuación de Schrödinger por lo que se deben considerar algunas aproximaciones.

## 2.2. Aproximación de Born – Oppenheimer

Debido a que el núcleo es más pesado que los electrones y por lo tanto es más lento, se supone entonces que este se encuentra en una posición fija dentro del cristal. Por ende, los electrones se mueven dentro de un potencial externo generado por el núcleo y por ello la densidad electrónica depende de la posición de éste. Esto quiere decir que las interacciones y la energía cinética de los núcleos sean constantes con lo que la ecuación (6) se puede separar en un Hamiltoniano para el sistema eléctrico y en otro para el sistema nuclear:

$$\hat{H}_{elec} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[ 2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (7)$$

$$\hat{H}_{nucl} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \epsilon_{elec} \quad (8)$$

Donde  $\epsilon_{elec}$  de la ecuación (8) es el término que representa la solución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger. Esto reduce considerablemente la complejidad del problema porque una parte de la función de onda del sistema depende de los núcleos y la otra de los electrones. Además, en la función de onda de los electrones se puede analizar que esta depende de las coordenadas de uno, de su espín y las posibles interacciones que existen entre estos.

Debido al carácter fermiónico de los electrones, la función de onda de esta clase de sistemas (polieletrónico) es antisimétrica. En estos sistemas, se presenta una reducción en la energía de coulomb, la cual se presenta por la separación espacial entre electrones con el mismo espín, esta reducción de energía se conoce como intercambio, y debe incluirse en los cálculos de energía total [22]. En el sistema electrónico, la energía de coulomb puede tener un valor inferior al de Hartree – Fock, si los electrones que tienen espines opuestos son separados debido a un aumento de su energía cinética.

La energía de correlación es importante tenerla en cuenta en el análisis de los sistemas, puesto que esta se presenta por la diferencia entre la energía del sistema polieletrónico y la del sistema calculado con la aproximación de Hartree – Fock [22]. Para calcular la energía de correlación es necesario hacer uso de métodos alternativos que permitan describir los efectos de la interacción electrón – electrón.

### **2.3. La Teoría del Funcional Densidad (DFT)**

La Teoría de la Funcional Densidad (DFT) modela la energía de un sistema como funcional. Hohenberg y Kohn [23] demostraron que la energía de un gas fuertemente interactuante es función únicamente de la densidad electrónica y el mínimo de ésta es el estado base. La DFT propone usar la densidad electrónica que depende únicamente de tres variables ( $x, y, z$ ) para encontrar la energía del sistema, en lugar de la función de onda polieletrónica que depende de  $3n$  variables sin considerar el espín.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TDFT o teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados [24].

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham [23,24] demostraron que a partir de la teoría del funcional

de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.

Para un sistema de muchas partículas es muy complejo obtener información de la Función de Onda (FDO). Con el fin de caracterizar un sistema cuántico, Hohenberg y Kohn [23] demostraron una relación uno a uno entre la FDO y el funcional de densidad, el cual se minimiza para la densidad del estado base. A partir de la ecuación de Schrödinger y aproximaciones se obtiene la ecuación para un solo electrón. Dichas aproximaciones no contemplan todas las formas de correlación electrónica, por ello se introduce el potencial de intercambio-correlación, que da cuenta, en principio, de todas las interacciones entre un par de electrones.

Se obtienen entonces las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham para describir el sistema. Como el potencial de intercambio-correlación se desconoce, se puede aproximar suponiendo que depende del gradiente de la densidad electrónica [25]; y así se tiene un método iterativo donde se puede encontrar la FDO y la energía del sistema [26].

## 2.4. Los Teoremas de Hohenberg – Kohn

Los siguientes teoremas que se enuncian a continuación, expresan la base de la teoría funcional densidad [23].

**Teorema I:** Entre la densidad del estado base de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born – Oppenheimer, hay una correspondencia uno a uno.

**Corolario:** Dado que la densidad electrónica determina el potencial, entonces, también determina la función de onda del estado base [27]. Como consecuencia inmediata se tiene que el valor esperado del estado base de cualquier observable, es un único funcional de la densidad electrónica exacta del estado base.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)] \quad (9)$$

Para un sistema de muchos electrones con un potencial externo, existe una única función de onda del sistema definida por la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda. Así, los observables del sistema se pueden recuperar a partir de la densidad electrónica como funcionales de la misma.

**Teorema II:** Dada la densidad electrónica de prueba  $\rho'(r)$ , tal que representa el número correcto de electrones,  $\int \rho(r)dr = N$  entonces

$$E[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (10)$$

Del teorema se puede decir que para el estado base del sistema electrónico se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica de cada observable, es decir que cada observable se puede describir como funcional de la densidad y la densidad del estado base puede ser calculada, usando argumentos variacionales. Esta densidad se obtiene utilizando el principio variacional de Rayleigh – Ritz. La energía entonces, se puede escribir como la suma de la energía cinética, el potencial de interacción electrón – electrón y el potencial externo respectivamente como:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (11)$$

Donde  $F[\rho(r)]$  es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón – electrón. La densidad electrónica que minimiza a  $E[\rho(r)]$  es la densidad del estado base que corresponde al potencial externo  $V_{ext}$ . Para solucionar el sistema entonces solo faltaría conocer el términos de la densidad electrónica y la forma explícita de  $T[\rho(r)]$  y  $V_{ee}[\rho(r)]$ .

## 2.5. Ecuación de Kohn – Sham

Kohn y Sham en 1965 desarrollaron una teoría a partir de los resultados de Hartree y Fock del Hamiltoniano del sistema de muchas partículas [28]. Sus estudios consisten en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema artificial de partículas no interactuantes, cuyas dimensiones del estado base coinciden. En este nuevo sistema, cada partícula se encuentra bajo la acción de un potencial efectivo generado por los demás. El funcional de energía se escribe como:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (12)$$

Se puede apreciar que existen dos potenciales externos, uno debido a la presencia de los núcleos y otro generado por los efectos de intercambio y correlación, esto se interpreta como el funcional de energía de un gas de electrones clásico sin interacciones. Dentro del formalismo de la DFT es necesario escribir un conjunto de ecuaciones de onda que minimicen el funcional de Kohn –Sham; estas funciones son las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de Kohn –Sham:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS}\psi_i(r) &= E_i\psi_i(r) \\ \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) &= E_i\psi_i(r) \end{aligned} \quad (13)$$

Donde  $\psi_i(r)$  son las  $N$  soluciones de menor energía de las ecuaciones de Kohn –Sham.

Estas ecuaciones son de mucha utilidad porque describen el movimiento de un electrón bajo un potencial efectivo generado por los iones y los demás electrones. La densidad electrónica del estado base se puede obtener a partir de la función de onda así:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (14)$$

En la ecuación (9), los potenciales  $V_{xc}$  y  $V_H$  son de la forma

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (15)$$

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (16)$$

Analizando las expresiones, se tiene un problema de autoconsistencia porque las funciones de onda  $\psi_i(r)$  que se quieren calcular dependen de la densidad electrónica. Este problema se puede resolver utilizando una densidad inicial que permita encontrar  $V_{xc}$  y  $V_H$ , solucionar los estados electrónicos u orbitales de Kohn –Sham  $\psi_i$  y calcular la nueva densidad electrónica con los valores de  $\psi_i$ . Así, se puede minimizar el funcional de energía, esto se puede lograr con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que es acorde con la densidad inicial. Esta densidad sirve como parámetro de convergencia puesto que la densidad final debe ser consistente con el hamiltoniano de Kohn –Sham.

De los términos del funcional de Kohn –Sham,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es el único que no se conoce exactamente; por esta razón se debe hacer uso de aproximaciones que permitan expresar el funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica.

Entre las aproximaciones que existen para determinar el funcional de intercambio y correlación se encuentran:

- *Aproximación de Densidad Local (LDA)*: La energía de correlación e intercambio se puede tomar aproximadamente como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{unif}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (17)$$

Donde  $E_{unif}(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía de un gas de electrones con densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Esta aproximación considera que la energía de correlación e intercambio por electrón en un punto  $\mathbf{r}$  dentro del gas de electrones, es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas electrónico que tiene la misma densidad que el gas de electrones en el punto  $\mathbf{r}$ .

- *Aproximación de Densidad Local de Spin (LSDA)*: Esta es una aproximación más general que la LDA, ya que se tiene en cuenta la polarización de spin para tener una mejor aproximación cuando se necesita una distinción entre los electrones up y down. El término de  $E_{xc}$  se toma como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r}(\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow})E_{unif}(\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow}) \quad (18)$$

Ahora, se tiene que la energía de intercambio y correlación debida a una densidad particular  $\rho(\mathbf{r})$  se puede hallar dividiendo el volumen total del sólido, en volúmenes infinitesimales que tengan densidades constantes. Por lo tanto, cada volumen de la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneos está relacionado con la energía total de intercambio y correlación de los volúmenes infinitesimales.

- *Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)*: Esta aproximación es más completa que las dos anteriores, ya que tiene presente las contribuciones de cada volumen, dependientes de la densidad local y de la dependencia con las densidades de los volúmenes más próximos. Esto hace referencia a la desviación de las densidades electrónicas no uniformes a partir del gradiente y a las derivadas superiores de la densidad total de carga. Por lo tanto,  $E_{xc}$  se expresa de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\Delta\rho|] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})F_{xc}(\rho, |\Delta\rho|) \quad (19)$$

Donde el término  $F_{xc}(\rho, |\Delta\rho|)$  se puede tratar a partir de algunas parametrizaciones.

Teniendo en cuenta algunas de las aproximaciones anteriores, se puede determinar el funcional de energía total para un determinado sistema de electrones. Sin embargo, se necesita escoger una base para los orbitales de Kohn – Sham y así poder resolver la ecuación (13).

### 2.5.1. Métodos de solución para las ecuaciones de Kohn-Sham

En el desarrollo de la Teoría del Funcional Densidad se enunciaron métodos para solucionar las ecuaciones de Kohn- Sham. A continuación se hace una descripción de los más relevantes:

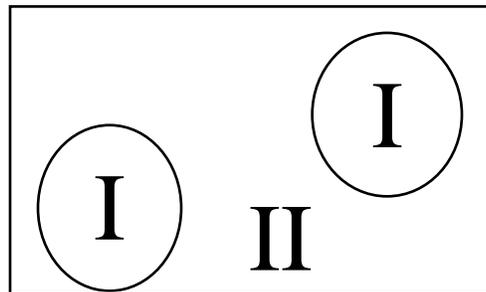
### 2.5.1.1. Método de Ondas Planas

El método de ondas planas es un método muy general, en el cual se plantean funciones de onda con forma de ondas planas; para poder simular una verdadera función de onda, en este método es necesario realizar una suma de muchas ondas planas.

Debido a que cerca al núcleo las funciones de onda tienen un comportamiento demasiado intrincado y para simularlas en esta parte requeriría de sumar infinitud de ondas planas, por estas razones se aplican subdivisiones del método para actuar en cercanías del núcleo.

### 2.5.1.2. Método de Ondas Planas Aumentadas (APW)

Este método hace una partición del espacio cristalino para usar bases que convengan según el caso. Esta adaptación consiste en dividir la celda unitaria en dos regiones: I correspondiente a las esferas atómicas no traslapadas denominadas esferas de Muffin Tin y II que representa la zona intersticial entre las esferas. En estas regiones se utiliza una base diferente para expresar las funciones de onda. Este método realiza una expansión en ondas planas en la zona intersticial.



**Figura 2-1:** División de la celda unitaria. Aproximación de Muffin Tin

Al utilizar la aproximación de Muffin Tin en un átomo, los estados que se encuentran en el exterior de la esfera se les denomina estados de valencia; los estados que se encuentran en el interior de la esfera Muffin Tin, se les denominan estados del core. La aproximación APW supone una superposición de ondas planas en la región intersticial y así obtener un comportamiento oscilatorio más rápido en la región I. El método implica aproximar la

solución de la ecuación de Schrödinger del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía.

En la zona I, las funciones de onda de la base se expresan como:

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad (20)$$

y en la zona II como:

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{ik_n \cdot r} \quad (21)$$

Donde  $\Omega$  es el volumen de la celda,  $C_G$ ,  $A_{lm}$  son los coeficientes de expansión,  $k_n = G + k$  son los vectores de la red recíproca y el término  $U_l(r)$  es la solución de:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (22)$$

Con la energía  $E_l$  como parámetro y  $V(r)$  la componente esférica del potencial dentro de la esfera  $U_l(r)$  es la solución regular de la ecuación de Schrödinger para  $E_l$  y  $k$  es el vector de onda en la primera zona de Brillouin.  $A_{lm}$  se expresa en términos de  $C_G$  para garantizar la continuidad sobre la superficie de la esfera. Estableciéndose así las “ondas planas aumentadas”

Este método tiene ciertos inconvenientes, ya que las bandas de energía para un  $k$  fijo no se pueden obtener a través de una sola diagonalización. Al considerar  $A_{lm}$  en términos de  $C_G$  se presentan asíntotas cuando  $U_l(r)$  se hace cero, ocasionando dificultades numéricas.

### 2.5.1.3. Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW)

En este método se hacen ciertas modificaciones al método APW, ya que se consideran continuas las funciones base y sus derivadas emparejándolas a una función radial para un  $E_l$  fijo más su derivada con respecto a  $E_l$ . Así, en LAPW las funciones dentro de la esfera son combinaciones lineales de las funciones radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  y sus derivadas de energía.  $U_l(r)$  se define igual que en APW con un  $E_l$  fijo. La derivada de energía satisface:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E) = r U_l(r, E) \quad (23)$$

Entonces las funciones de onda de la base LAPW que se expresan en la zona I son:

$$\phi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E)] Y_{lm}(r) \quad (24)$$

Mientras que en la zona II sigue siendo el mismo que para el APW

Donde  $B_{lm}$  es un coeficiente de expansión para la derivada de la energía, semejante a  $A_{lm}$  y los dos son funciones de  $k_n$ . En LAPW todas las bandas de valencia se pueden tratar con un conjunto particular de  $E_l$ . Dado un  $k$  fijo, se obtienen bandas de energía exactas con una sola diagonalización (en contraste con APW que requiere una diagonalización por cada banda). LAPW garantiza convergencia rápida y exactitud, ya que las ondas planas forman un conjunto completo con lo que incrementando el número de elementos de la base se mejora la exactitud; al variar el punto de corte se maneja la convergencia y es fácil pasar del espacio recíproco al real y viceversa.

## 2.6. Pseudopotenciales

Como se mencionó anteriormente, el formalismo de la DFT nos brinda un marco teórico adecuado para el cálculo de la energía total electrónica. Ahora realizando un estudio sobre el enlace químico generalmente se distinguen dos grupos de electrones; los electrones de core o internos, cuyos orbitales se encuentran próximos al núcleo atómico y los electrones que se encuentran más alejados del núcleo son llamados electrones de valencia. Por esta diferencia, es posible obtener una aproximación buena de las propiedades de los enlaces considerando que en ellos solo intervienen los electrones de valencia.

La aproximación del pseudopotencial y la aproximación de ion rígido, consiste en suponer que los electrones del core permanecen invariantes al modificar el potencial externo, en este caso solo los orbitales de valencia son los que se adaptan al sistema. En esta aproximación se sustituye el potencial de intercambio núcleo – electrón por un nuevo potencial denominado pseudopotencial que actúa en dos niveles diferentes [29,30]: En primera instancia agrupa a los electrones del core y el núcleo en una sola densidad, el core, de forma que se elimina el tratamiento explícito de estos electrones y solo hay que considerar la interacción del core con los orbitales de valencia, que son los que se deben calcular. Por otro lado, los orbitales de valencia presentan grandes oscilaciones en las proximidades del núcleo, debido a la ortogonalidad que se mantienen con los orbitales del core, y al eliminar estos últimos, las oscilaciones ya no son necesarias, por lo que se sustituyen los orbitales de valencia por unas pseudofunciones que se comportan similares a partir de cierta distancia del núcleo denominada radio del core ( $r_c$ ), lo que permite reproducir el enlace y en el interior para ( $r < r_c$ ) se comportan sin oscilaciones y de manera suave.

Este pseudopotencial se genera para cada tipo de átomo reproduciendo los autovalores de Kohn – Sham para los electrones de valencia en el átomo aislado, permitiendo una buena aproximación de la energía electrónica del sistema, cuando este se encuentre determinado se puede aplicar para estudiar cualquier tipo de estructura porque posee una propiedad llamada transferibilidad.

### 2.6.1. Propiedades de los pseudopotenciales.

Un pseudopotencial se genera a partir de una serie de restricciones, para que así tome consistencia la aproximación aplicada. A continuación se presenta de manera general las propiedades que deben tener los pseudopotenciales: Deben reproducir los autovalores de Kohn – Sham que se obtienen mediante el potencial que generan los electrones de valencia, son transferibles y pueden producir las propiedades de scattering del átomo, para conseguir esto se aplica la conservación de la norma, el pseudopotencial debe ser una función suave y además puede escogerse no local, es decir que se comporte como de forma distinta para las diferentes componentes del momento angular. Ahora, para las pseudofunciones de onda, es importante tener presente que deben tener nodos, comportarse suavemente y deben ser iguales con las funciones all electron, a partir de la distancia del núcleo, pero puede tomar un valor diferente para los orbitales de distinto momento angular [31].

## Capítulo 3: Proceso de Sinterización

A continuación se explicará la síntesis del material por medio de la Reacción del Estado Solido (RES), partiendo del pesado y secado de los óxidos precursores, el mezclado, los tratamientos térmicos y el análisis de la caracterización estructural a partir la Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la fase pura o deseada del material.

### 3. Procedimiento Experimental

#### 3.1. Predicción teórica de la estructura cristalina

Para la predicción teórica de la estructura cristalina, se tuvo en cuenta la formula química  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , las valencias de cada elemento y la estabilidad estructural en las perovskitas la cual constituye un indicador de la consistencia química del compuesto. Por medio del programa SPuDS “Structure Prediction Diagnostic Software” se realizó el cálculo del factor de tolerancia con el fin de predecir el ordenamiento y simetría de la estructura cristalina, la estabilidad estructural y parámetros estructurales como las posiciones atómicas y los parámetros de red. Como se mencionó en el capítulo 1 sobre la importancia del concepto de las distorsiones octaédricas, las cuales ocurren generalmente en este tipo de compuestos, la prevalencia de estas estructuras tipo perovskita puede ser dada a esta red octaédrica, la cual genera inclinaciones de los octaedros en respuesta a la diferencia de tamaños entre los cationes que forman el compuesto, influyendo de manera sensible en las propiedades físicas y químicas [32, 33].

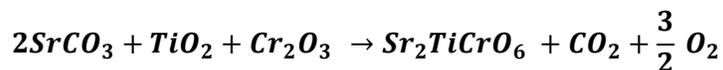
### 3.2. Estequiometría del material

Una vez determinado el índice de estabilidad, el cual constituye un indicador de la viabilidad para la obtención de la fase cristalina tipo perovskita; en este caso el material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ . Con esta motivación se procedió a realizar la sinterización a partir del carbonato de estroncio  $\text{SrCO}_3$  y los óxidos precursores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estos óxidos son secados en un horno EQUIFAR 61 modelo HMD03 (figura 3-1) por un tiempo de 1 hora a  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 3-1:** Horno empleado en el secado de los precursores y el tratamiento térmico hasta  $1150^\circ\text{C}$ .

Luego las cantidades de cada óxido precursor se miden de acuerdo con la estequiometría buscada, es decir dos átomos de Estroncio, un átomo de Titanio y un átomo de Cromo los cuales son determinados a partir de los pesos atómicos de cada óxido. El peso de las cantidades del compuesto se determina a través de una regla de tres conociendo el peso por total de la fórmula (PTF) en unidades de masa atómica (u.m.a.), que no es más que la suma de los pesos proporcionados de cada óxido, como se especifica en la ecuación 25.



$$PFT = 2(\text{Peso SrCO}_3) + 1(\text{Peso TiO}_2) + 1(\text{Peso Cr}_2\text{O}_3) \quad (25)$$

Es importante obtener la cantidad correcta de cada óxido, según los cálculos fue una cantidad aproximadamente de 1 g. Las masas y porcentaje de pureza de cada óxido se muestran en la tabla 3-1. Según la tabla se puede analizar que el total en gramos de la muestra  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  es de 1.2168 g. Esto se debe a que la masa restante de aproximadamente 0,21 g corresponde a los átomos de carbono que no corresponden a la muestra pero que se encuentran presentes en el precursor, dichos átomos se evaporarán durante el proceso de Reacción de Estado Sólido.

Oxido Precursor	Masa (g)	Pureza (%)
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0.7948	99.0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.2154	99.9
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2049	99.9

**Tabla 3-1:** Cantidades masa y purzas de los precursores utilizados.

Los precursores se pesaron en una balanza Ohaus- Adventurer Modelo AR0640 con una exactitud de  $10^{-4}$  gr figura 3-2.



**Figura 3-2:** Balanza empleada en el pesado de los precursores.

### 3.3. Macerado, tratamientos térmicos y evolución de la fase del material a partir de la difracción de los rayos X

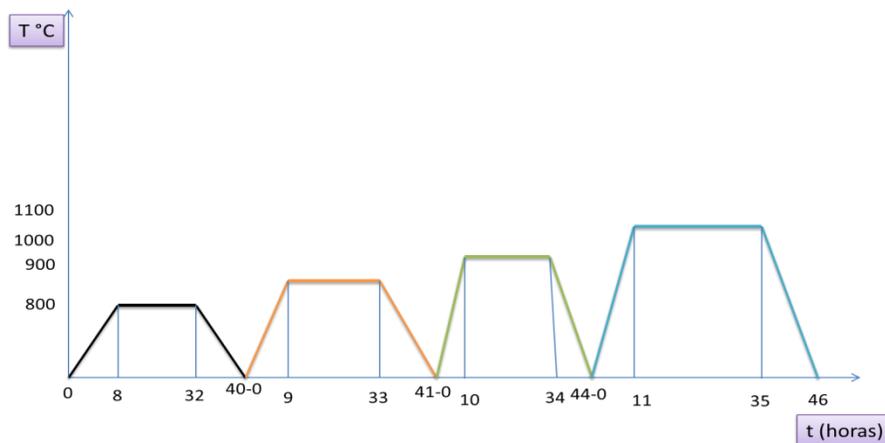
Continuando con el método de Reacción de Estado Sólido (RES), se procede con el Macerado y los tratamientos térmicos de la muestra. Para realizar el macerado, los óxidos precursores son mezclados en un mortero de ágata (figura 3-3) para hacer la molienda por un tiempo de 2 horas con 33 minutos, en esta molienda se pudo observar que el material se pegaba mucho al mortero y su color era verde oscuro, luego la muestra se pasa a un crisol el cual debe estar previamente lavado y seco, para llevarlo al primer tratamiento térmico en el horno mencionado de la figura 3-1, el cual fue de 800 °C por 24 h. Después del tratamiento térmico, el material es llevado en polvo al Difractómetro de Rayos X (DRX) para observar su evolución de acuerdo a los óxidos presentes en la muestra.



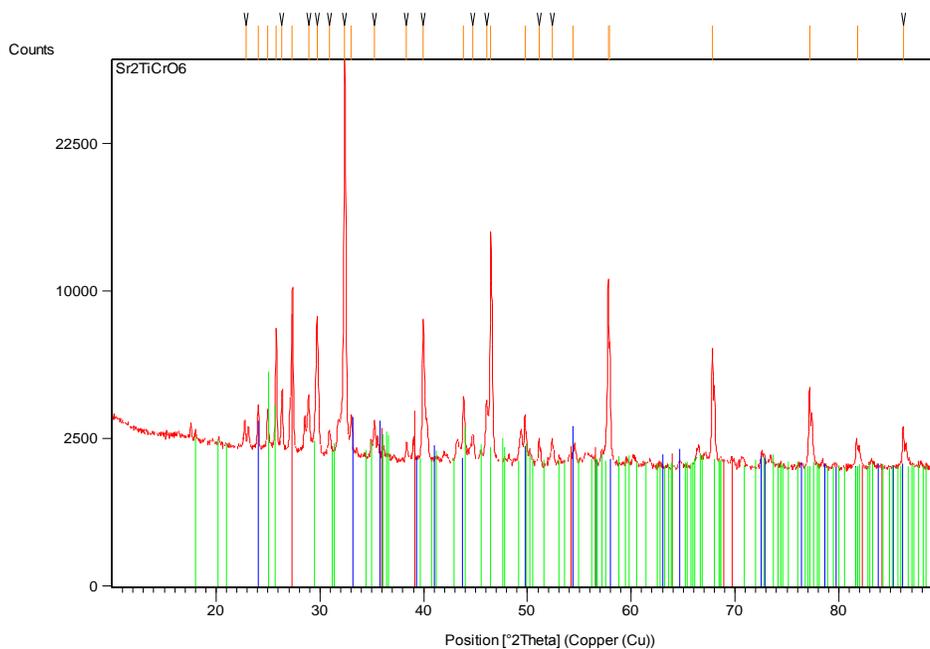
**Figura 3-3:** Mortero de ágata empleado en la mezcla y macerado de los precursores.

De manera similar se realizó el segundo proceso de molienda por un tiempo de 45 minutos, con la molienda se busca disminuir el tamaño de los granos y homogenizar el material que se está trabajando, luego se llevó a la segunda rampa de temperatura de 900°C por las mismas 24 h ver figura 3-4. La muestra después del tratamiento tomó un color parecido al ocre (amarillo oscuro), ahora se lleva nuevamente al DRX para obtener el difractograma y observar en el X pert (programa donde se encuentran los patrones de difracción en polvo de diferentes materiales y por ende el de los óxidos precursores del

material) si ha evolucionado su fase pura en comparación con el primer tratamiento. En este segundo tratamiento se observó un patrón más definido teniendo en cuenta sus intensidades, pero se evidencia aun la presencia de los óxidos precursores y un poco de ruido en la base del difractograma ver figura 3-5.

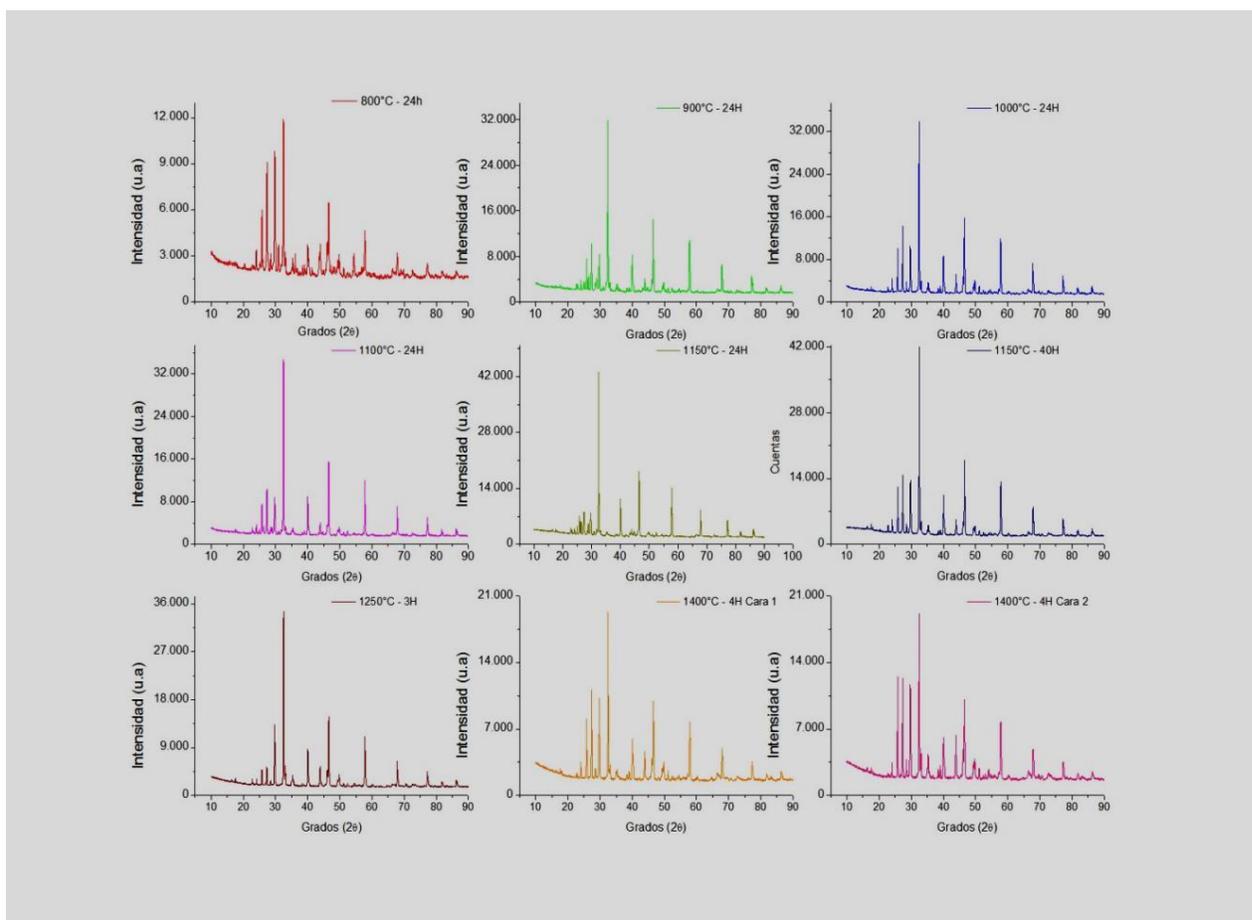


**Figura 3-4:** Bosquejo de rampas de temperaturas para 800, 900, 1000 y 1100 °C con un tiempo de 24 horas cada una.



**Figura 3-5:** Oxido precursor  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (azul),  $\text{TiO}_2$  (rojo) y  $\text{SrCrO}_3$  (verde), en la parte inferior del difractograma, presentes en la muestra con una temperatura de 900°C – 24h

Las moliendas para los tratamientos térmicos de 1000 y 1100 °C ver figura 3-4, fueron de 40 y 45 min respectivamente, estas muestras tomaron un color marrón oscuro. Análogamente se hicieron los tratamientos térmicos restantes de 1150 °C por 24 horas, con una molienda de 1 hora. En el difractograma se evidencia una impureza en el intervalo  $2\theta$  de los 24.13° a los 30.19° ver figura 3-6, esta fase se trata de  $\text{SrCrO}_4$  la cual se halló por medio de un análisis en el X pert, el SPUD y el PCW programas utilizados para realizar la caracterización estructural del material.



**Figura 3–6:** Difractogramas de la muestra desde los 800°C a los 1400°C, presencia de la impureza en el intervalo  $2\theta$  de los 24.13° a los 30.19°.

Debido a este problema se empastilló la muestra que se encontraba en polvo, realizando 2 pastillas de 0.2478 g (P1) y 0.6126 g (P2) en una matriz ver figura 3-7a, aplicándole 5 Ton por un minuto, la prensa que se muestra en la figura 3-7b. Este proceso de

empastillar se realiza con el objetivo de seguir con los tratamientos térmicos que se presentan a continuación, y utilizar la pastilla P2 para realizar las medidas de polarización y el análisis morfológico.



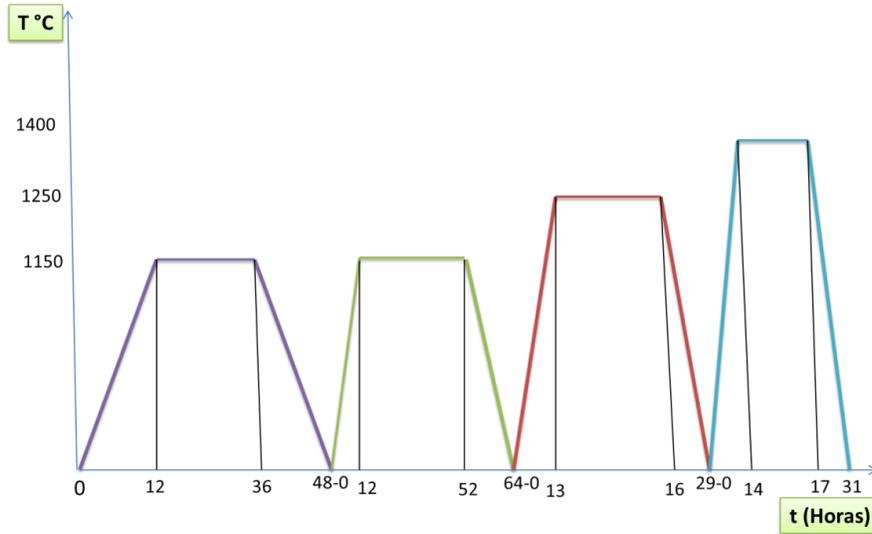
**Figura 3-7a:** Matriz de acero para empastillar.



**Figura 3-7b:** Prensa hidráulica empleada

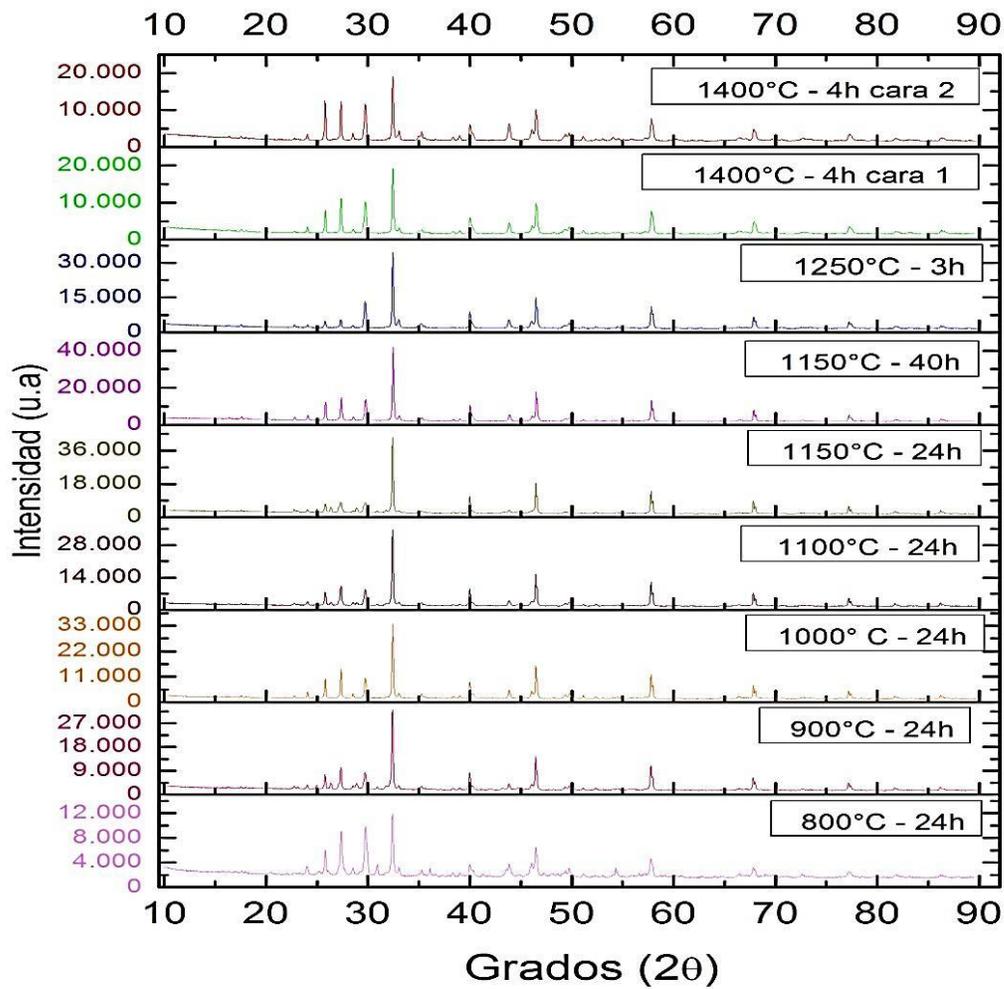
Después, a estas pastillas se les aplico la misma temperatura de 1150 °C pero aumentando el tiempo a 40 horas, la molienda antes de empastillar fue de 1 hora 30 minutos. Terminado este proceso se toman la pastilla P1 y se procede a hacer la molienda por 1 hora, hasta tener una muestra homogénea siguiendo los procedimientos descritos en trabajos anteriores [34], para llevarla nuevamente al DRX. Sigue persistiendo el problema de la impureza por lo tanto se toma la decisión de empastillar nuevamente la muestra P1 y realizar una rampa de temperatura de 1250 °C por 3 horas, después del tratamiento ha aumentado la intensidad de la impureza mencionada anteriormente.

Ya se complicaba obtener los picos principales característicos de una perovskita doble ubicados aproximadamente en los ángulos  $2\theta$  de 32, 40, 46, 57, 68 y esto se debe a que la impureza o segunda fase ( $\text{SrCrO}_4$ ) se encuentra muy estable en el material. Por estas razones se realiza un último tratamiento con la pastilla P1 de 1400 °C por tres horas, en estos dos últimos tratamientos no se realizó molienda y se llevó la muestra al DRX en pastillas. Estos dos últimos procesos son conocidos como sinterización y generalmente se llevan a cabo a temperaturas superiores a las de calcinación. Lamentablemente no se pudo lograr el objetivo de la fase deseada de los picos característicos de una perovskita, ver el resto de tratamiento térmico en la figura 3-8.

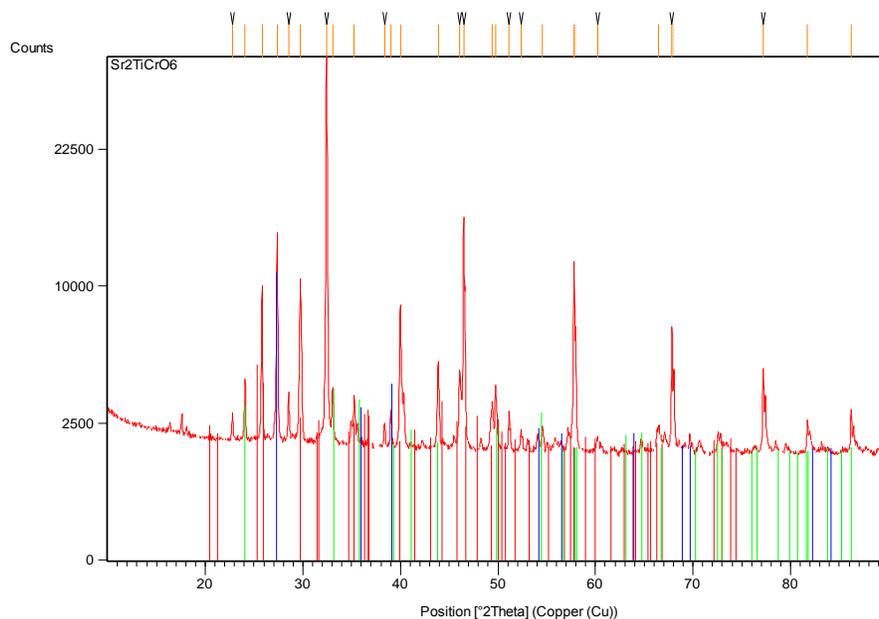


**Figura 3-8:** Bosquejo del tratamiento térmico a 1150 °C (24 horas), 1150°C (40 horas), 1250 °C (3 horas) y 1400°C (3 Horas)

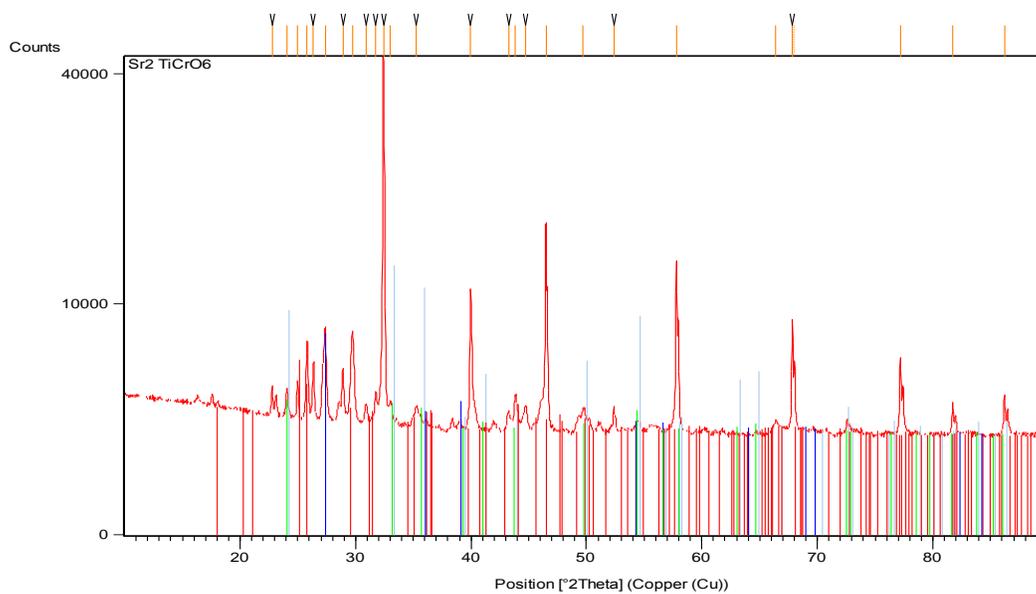
Como no se pudo llegar a la fase deseada del material, se tuvo en cuenta la evolución térmica de los patrones de difracción experimental de la muestra Ver figura 3-9 y así determinar cuál patrón de difracción presenta poca contribución de la impureza y mayor cantidad de fase tipo perovskita. Para esta elección se tuvo en cuenta además de la evolución térmica de la muestra, la determinación estructural a través de los datos experimentales del DRX y la poca presencia de los óxidos precursores en la muestra, ver figura 3 -10 a, 3 -10 b y 3-10c.



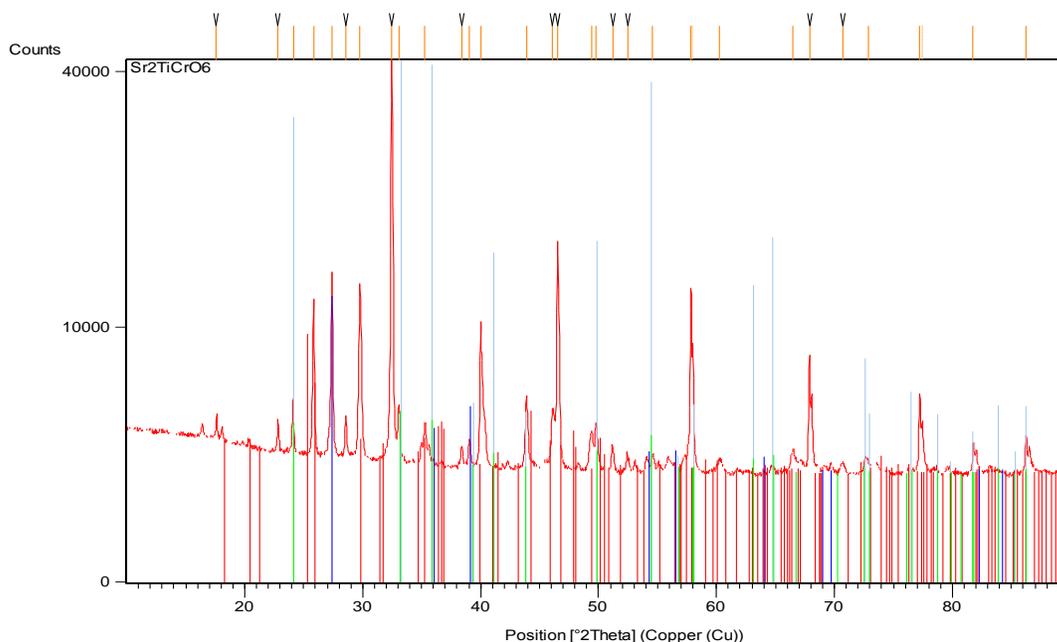
**Figura 3-9:** Evolución de la estructura de la muestra teniendo en cuenta el tratamiento térmico aplicado.



**Figura 3-10a:** Difractograma de la muestra a los 1000°C – 24 h y los Óxidos precursores Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verde), TiO<sub>2</sub> (azul) y SrCrO<sub>3</sub> (rojo), en la parte inferior del difractograma, presentes en ella.



**Figura 3 -10b:** Oxido precursor Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verde), TiO<sub>2</sub> (azul) y SrCrO<sub>3</sub> (rojo) en la parte inferior del difractograma, presentes en la muestra con una temperatura de 1150°C – 24h



**Figura 3-10c:** Difractograma de la muestra a los 1150°C – 40 h, sin presencia de los Óxidos precursores, pero con una impureza que se mencionó anteriormente (figura 3-6).

Este proceso se conoce con el nombre de reacción de estado sólido, el cual es una aproximación al estudio de la estructura cristalina en función de la temperatura. Analizando este último difractograma se puede evidenciar una mejor intensidad en los picos y pocos desdoblamientos en ellos, además el ruido es poco y la contribución de la fase secundaria es mucho menor en comparación con los otros patrones de difracción, es decir los picos característicos de la perovskita buscada.

Ahora, teniendo en cuenta estas características del patrón de difracción experimental de la figura 3-10c se toma como la mejor opción (1150 °C - 40 horas) de la muestra Sr<sub>2</sub>TiCrO<sub>6</sub>. Con este patrón de difracción experimental se realizará su respectivo refinamiento de la muestra con y sin la impureza, para discutir los resultados obtenidos y por ende determinar los parámetros estructurales, los cuales son utilizados para continuar con el cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas del material aplicando el DFT. También se realizara experimentalmente la medida de polarización para identificar si el material es ferroeléctricos y por último se realizará un análisis morfológico utilizándola Microscopia Electrónica de Barrido, todo este trabajo se realizara con la pastilla P2.

## Capítulo 4: Resultados y Discusión

En este capítulo se muestra el análisis respectivo de los resultados que se presentan en la literatura, la comparación con el SPuDS y el refinamiento Rietveld, la medida de polarización, el análisis morfológico y el cálculo estructural y electrónico del material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  aplicando el DFT.

### 4. Resultados y Discusión

#### 4.1. Búsqueda de los parámetros de red, grupo espacial y posiciones atómicas del material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ .

El material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  no se había reportado en la literatura desde el 24 de Julio del 2012 día que se emprendió este trabajo, sin embargo en el mes de Octubre del 2012 los Autores Y.P. Liu, S.H.Chen, J.C.Tung y Y.K.Wang realizaron un estudio del cálculo estructural y electrónico utilizando DFT para este material [35], la diferencia que tiene este trabajo con el que se hizo está en la sinterización del material, el análisis estructural por medio del SEM, la medida de polarización y la determinación estructural a través de datos experimentales a partir del DRX. Como no existe un patrón modelo para la estructura obtenida experimentalmente por medio de DRX, entonces, en primera instancia se realiza un análisis de los posibles parámetros de red, posiciones atómicas y grupos espaciales e índices de estabilidad que nos brinda el Software SPuDS y así tener un punto de partida para realizar un buen refinamiento del material de estudio. Los resultados que se muestran en la tabla 4-1, son uno de los posibles patrones teóricos que sirven de partida para realizar una comparación con el patrón experimental obtenido con el DRX.

Átomo	X	y	Z	Ocupancia
Sr	0.0000	0.5000	0.2500	1.0
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	1.0
Cr	0.0000	0.0000	0.5000	1.0
O	0.0000	0.0000	0.2503	1.0
O	0.2503	0.7497	0.0000	1.0
Parámetros de red (Angstroms)			a=5.5509	
			b=5.5509	
			c=7.8501	
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Grupo espacial			P4/mnc (#128)	
Factor de tolerancia			1.0020	

**Tabla 4-1:** Posiciones atómicas, parámetros de red y factor de tolerancia calculados por medio del SPuDS, con una incertidumbre alrededor de  $\pm 10^{-4}$  ó  $\pm 10^{-5}$

Teniendo en cuenta el índice de estabilidad, se puede analizar que de acuerdo a este tipo de estructura perovskita, los átomos se podrían ubicar en una estructura cristalina donde el catión A puede situarse de manera estable, es decir que este catión, el cual es el estroncio soporta una coordinación dodecaédrica y los cationes B y B' correspondientes al titanio y el cromo pueden presentar una coordinación octaédrica. De los grupos espaciales sugeridos por el SPuDS se tomó el P4/mnc (#128) por su índice de estabilidad, mientras que el trabajo mencionado anteriormente sugiere el I4/mmm N° 139 ó P4/mmm N° 123, las posiciones atómicas y los parámetros de red que se muestran en la tabla 4-2.

Átomo	x	y	Z	Ocupancia
Sr	0.0000	0.5000	0.7500	1.0
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	1.0
Cr	0.0000	0.0000	0.5000	1.0
O	0.0000	0.0000	0.2537	1.0
O	0.2470	0.2470	0.5000	1.0
Parámetros de red (Angstroms)			a=5.4990	
			b=5.4990	
			c=7.7761	
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Grupo espacial			I4/mmm (#139) ó P4/mmm (#123)	

**Tabla 4-2:** Posiciones atómicas y grupos espaciales en la literatura [35]

Es importante recordar que el programa SPuDS utiliza aproximaciones para realizar una minimización de la energía del sistema, teniendo en cuenta la distribución de los electrones de los últimos niveles energéticos de los átomos y las distancias interatómicas posibles para los radios iónicos de los mismos, el entorno del programa se muestra en la figura 4-1.

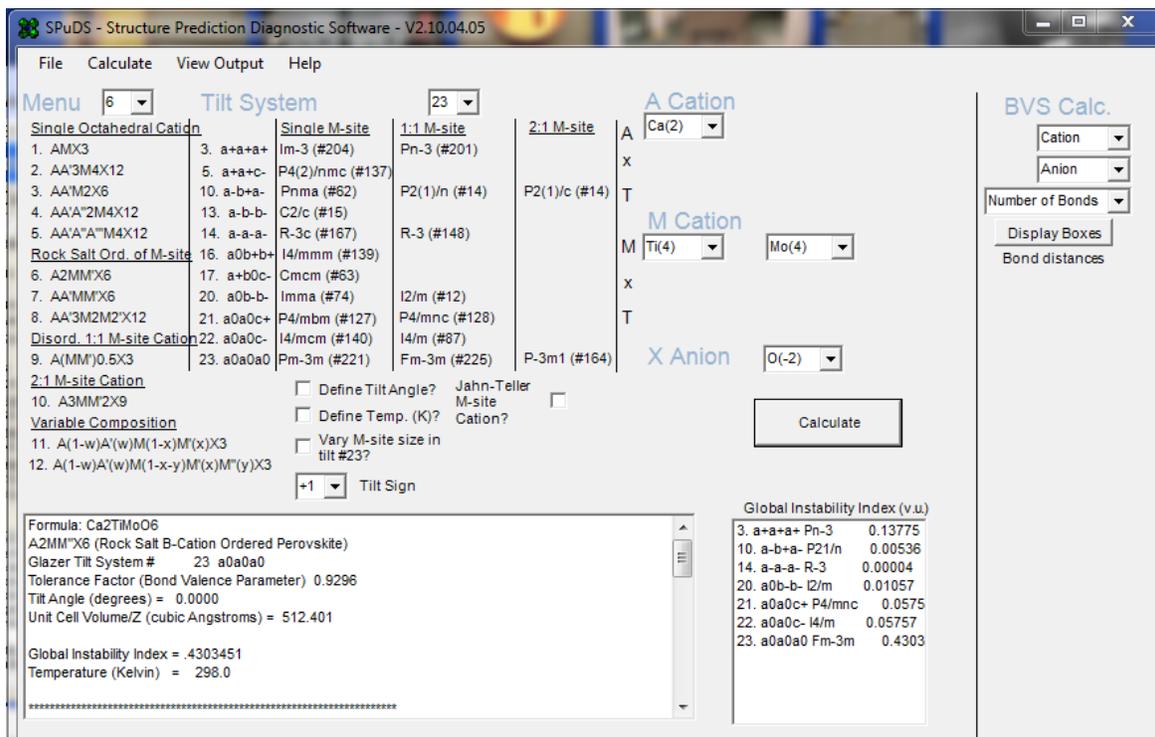
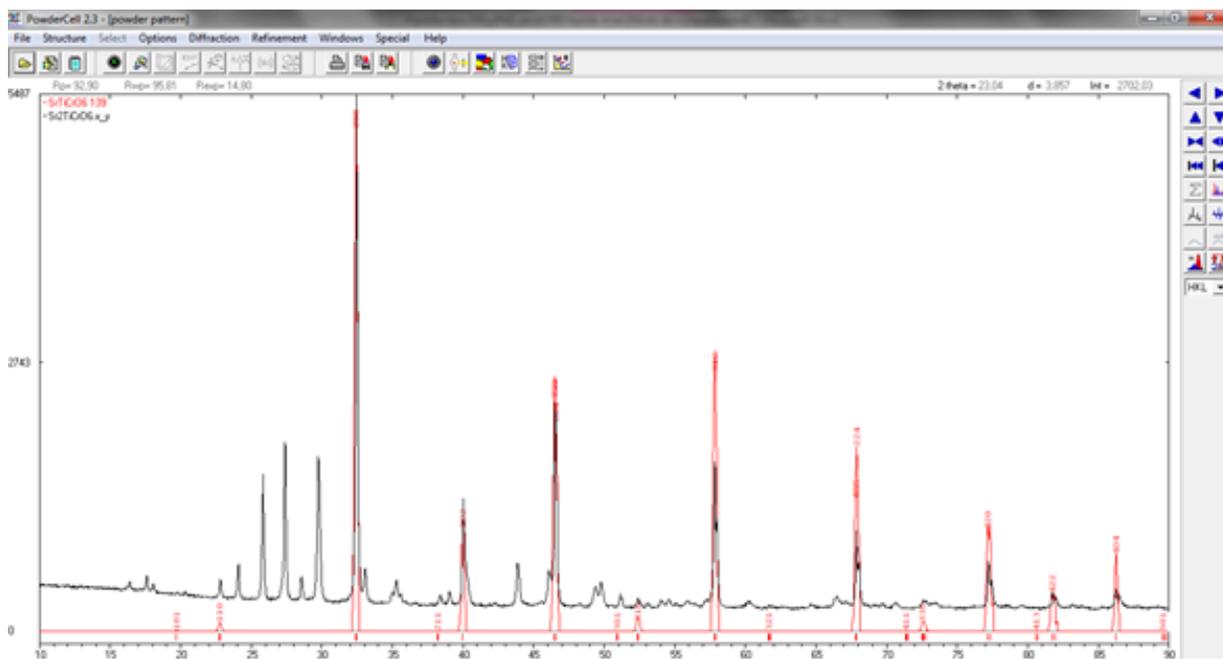


Figura 4-1: Entorno del programa SPuDS

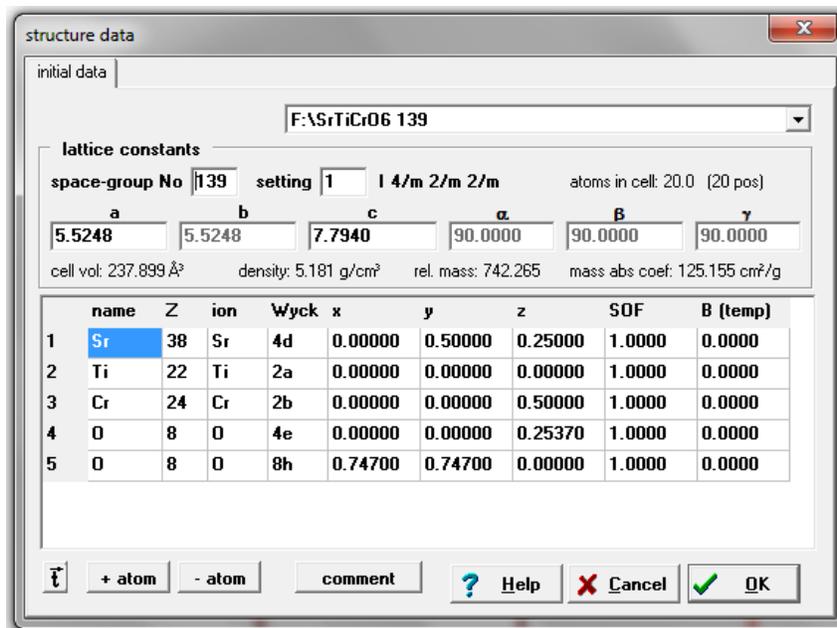
Teniendo en cuenta estos resultados podemos afirmar que la obtención de una estructura tipo perovskita compleja formada por Sr, Ti, Cr y O es probable. Sin embargo, como el cálculo se basa en una aproximación, es posible que la muestra final presente variaciones en los parámetros cristalográficos. En este caso el refinamiento Rietveld mostrará, si con base en el modelo teórico, los parámetros cristalográficos calculados se mantienen iguales a los calculados a través de SPuDS o si, por el contrario, los parámetros cristalinicos muestran alguna variación teniendo en cuenta la estructura experimental del DRX.

Para realizar la simulación en el programa PCW, el cual realiza una comparación rigurosa entre el modelo teórico y el obtenido experimentalmente por medio de DRX. Se tuvo en cuenta los parámetros de red y el grupo espacial que se mostraron en las tablas 4-1 y 4-2. Realizando la simulación de las diferentes opciones, se llegó a la conclusión de tomar los parámetros de red de la tabla 4-1 y el grupo espacial  $I4/mmm$  N° 139, ya que tiene una mejor coincidencia con el patrón experimental ver figura 4-2.



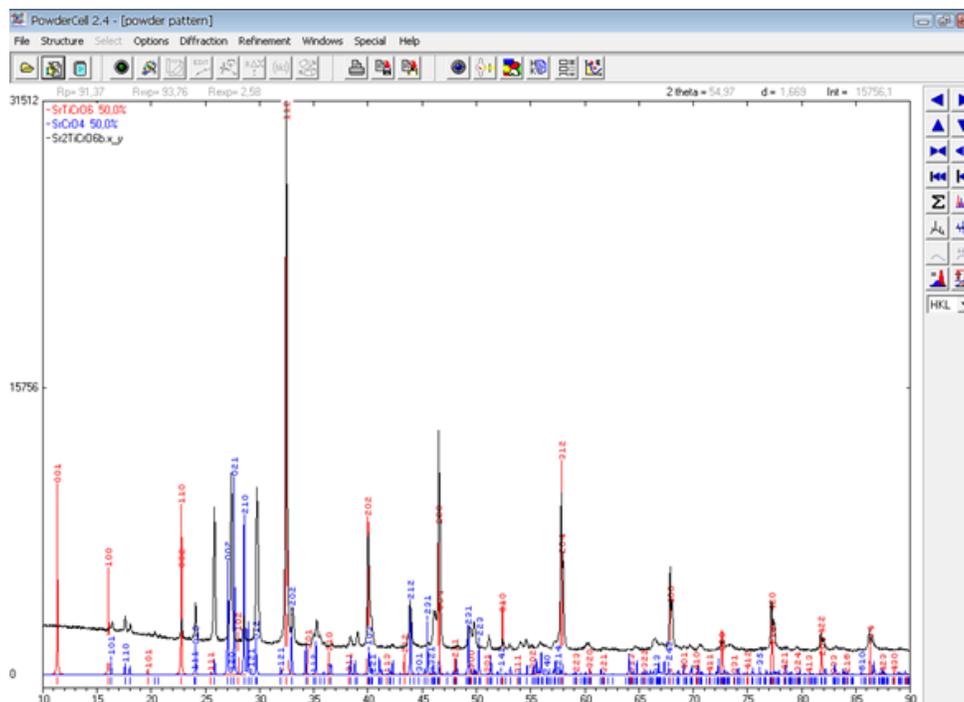
**Figura 4-2:** Relación entre el patrón experimental 1150°C – 40h y el patrón teórico, utilizando el programa PCW.

En la figura 4-2 se puede apreciar la impureza mencionada anteriormente, con este inconveniente se procede a incluir estos datos, los parámetros de red y grupo espacial, ver figura 4-3, arrojados por el PCW para realizar el primer refinamiento o aproximación, los cuales sirven como partida para comenzar el refinamiento con la técnica de Rietveld.



**Figura 4-3:** Grupo espacial, parámetros de red y posiciones atómicas en primera intención para el material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ .

Este procedimiento también se llevó a cabo con la impureza y se obtuvo la siguiente simulación en el PCW ver figura 4-4.



**Figura 4-4:** Comparación de los patrones teóricos de la impureza  $\text{SrCrO}_4$  (azul) y el material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  (rojo) y el experimental (negro).

Al realizar una primera aproximación al refinamiento en el PCW se llegó a las posiciones atómicas y parámetros de red que se muestran en las tablas 4-3a y 4-3b.

Átomo	x	y	z	Ocupancia
Sr	0.0000	0.5000	0.7500	1.0
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	1.0
Cr	0.0000	0.0000	0.4500	1.0
O	0.0000	0.0000	0.5537	1.0
O	0.2470	0.2470	0.4500	1.0
Parámetros de red (Angstroms)			a=5.5190	
			b=5.5190	
			c=7.7961	
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Grupo espacial			P4/mmm (#123)	

**Tabla 4-3a:** Posiciones atómicas, parámetros de red y grupo espacial para el patrón teórico del material.

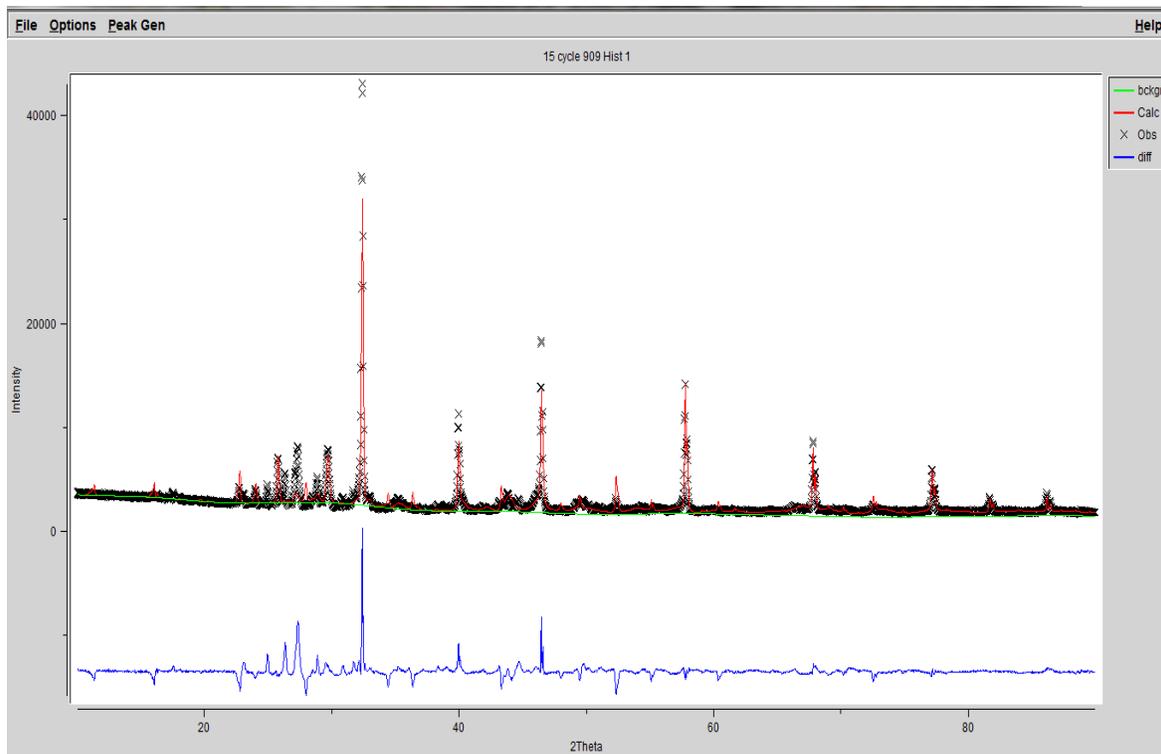
Átomo	x	y	Z	Ocupancia
Sr	0.1024	0.3561	0.7694	1.0
Cr	0.5973	0.3156	0.8060	1.0
O	0.7264	0.3521	0.6001	1.0
O	0.4577	0.5287	0.7504	1.0
O	0.7868	0.3884	0.9585	1.0
O	0.5023	0.1826	0.8434	1.0
Parámetros de red (Angstroms)			a=7.0830	
			b=7.3880	
			c=6.7710	
			$\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 103.4^\circ$	
Grupo espacial			P1 2 <sub>1</sub> /n1 (#14)	

**Tabla 4-3b:** Posiciones atómicas, parámetros de red y grupo espacial para el patrón teórico correspondiente a la segunda fase SrCrO<sub>4</sub> en el material.

Con esta información también se realiza el refinamiento para tener una idea del aporte que pueda brindarle la impureza al material en sus propiedades físicas.

## 4.2. Refinamiento Rietveld y estructura del material $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial y posición de los átomos en la celda unitaria. Así mismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones [36]. Este refinamiento se realizó para la muestra con su respectiva impureza, después de obtener un resultado bastante aproximado al predicho a partir del PCW, tablas 4-3a y 4-3b. El resultado no fue bueno ya que los indicadores de ajuste, los cuales muestran que el refinamiento se obtuvo para 38 variables y después de 909 ciclos de refinamiento obteniendo valores de  $\chi^2 = 47.07$  y un  $R(F^2) = 0.14$ , el ideal de estos indicadores deben ser de  $\chi^2 \leq 1,3$ ;  $R \leq 0,02$  [37]. También se puede observar que la diferencia de intensidades entre el patrón experimental y el teórico no es buena, ver figura 4-5.



**Figura 4-5:** Patrón de difracción obtenido a partir del refinamiento Rietveld para  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  y  $\text{SrCrO}_4$ . Patrón experimental (color rojo), patrón teórico (color negro) y diferencia entre teórico y experimental (color azul parte inferior).

Los parámetros de red y grupo espacial de la muestra y de la impureza después del refinamiento se muestran en las tablas 4-4 a y 4-4b.

Átomo	x	y	Z	Ocupancia
Sr	0.0000	0.5000	0.2485	1.19
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	1.77
Cr	0.0000	0.0000	0.5211	0.68
O	0.0000	0.0000	9.9999	0.24
O	0.7186	0.7186	0.4899	0.80
<b>Parámetros de red (Angstroms)</b>			a=5.5275	
			b=5.5275	
			c=7.8152	
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
<b>Grupo espacial</b>			P4/mmm (#123)	

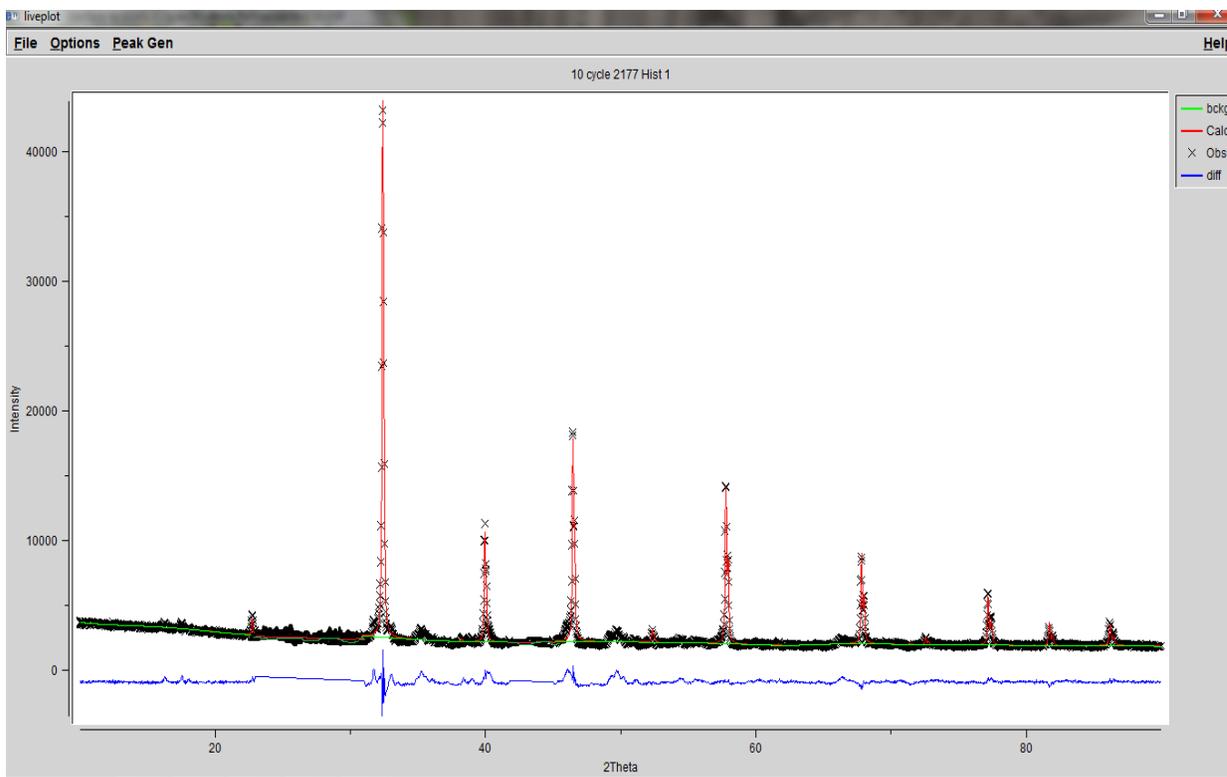
**Tabla 4-4 a:** Parámetros de red y grupo espacial del material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , después del refinamiento Rietveld con la impureza

Átomo	X	y	Z	Ocupancia
Sr	0.0937	0.3743	0.7959	0.89
Cr	0.5132	0.2828	0.8891	0.86
O	0.1137	0.6471	0.9628	1.0
O	0.5511	0.6564	0.6305	5.11
O	0.5584	0.5019	0.7274	0.95
O	0.5698	0.2000	0.8412	3.16
Parámetros de red (Angstroms)		a=7.0523		
		b=7.3534		
		c=6.7184		
		$\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 103.33^\circ$		
Grupo espacial		P1 2 <sub>1</sub> /n1 (#14)		

**Tabla 4-4 b:** Parámetros de red y grupo espacial de la impureza SrCrO<sub>4</sub>, después del refinamiento Rietveld.

Analizando las tablas 4-4a y 4-4b, se puede afirmar que el refinamiento no se pudo obtener satisfactoriamente debido a las discrepancias en la ocupación, por lo general estas deben ser uno, teniendo en cuenta la multiplicidad y la fórmula química del material trabajado, además algunos valores de z son muy altos, esto deja ver la dificultad de realizar estos refinamientos del material con su respectiva impureza. Por situación, se procede a realizar nuevamente el refinamiento pero con algunas restricciones, en este caso no tendremos en cuenta la impureza por la dificultad anterior y porque no son importantes finalmente para los cálculos estructurales, los que interesan son los parámetros del material Sr<sub>2</sub>TiCrO<sub>6</sub>, estas impurezas son removidas con una opción que nos presenta el código Gsas (en la pestaña del histogram, parte inferior con el nombre de set data limits & excluded regions).

Ahora con estas modificaciones en el patrón de difracción experimental obtenido por medio del DRX, los parámetros de red de la tabla 4-1 y el grupo espacial I4/mnc N° 139, se inicia nuevamente el refinamiento arrojando los siguientes resultados, para los indicadores de ajuste los cuales muestran que el refinamiento se obtuvo para 53 variables y después de 2177 ciclos de refinamiento obteniendo valores de  $\chi^2 = 11.24$  y un  $R(F^2) = 0.083$ , no es lo ideal pero la gráfica, ver figura 4-4 es muy buena teniendo en cuenta que la diferencia entre el patrón experimental y el teórico es mínima, esta característica del refinamiento es una de las primordiales para decidir la calidad del refinamiento.



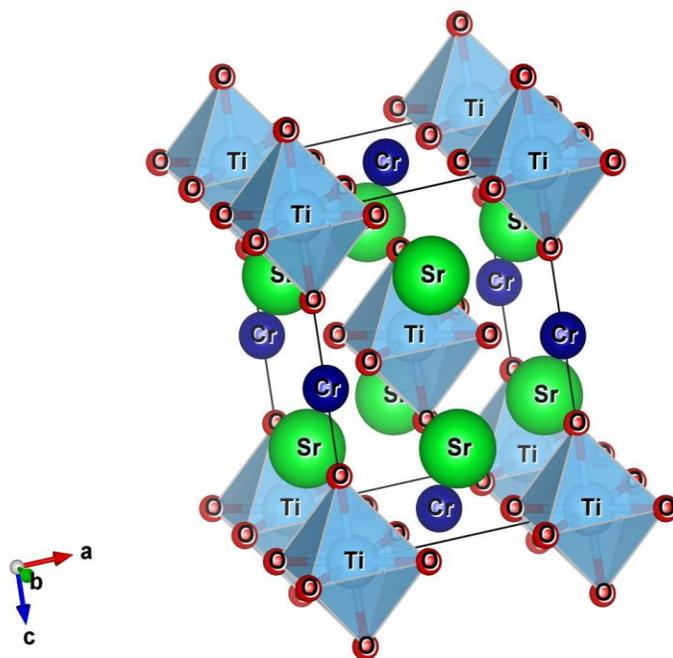
**Figura 4-6:** Patrón de difracción obtenido a partir del refinamiento Rietveld para  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ . Patrón experimental (color rojo), patrón teórico (color negro) y diferencia entre teórico y experimental (color azul parte inferior).

Con este refinamiento se obtuvo los siguientes parámetros de red, grupo espacial y posiciones atómicas ver tabla 4-5.

Átomo	x	y	Z	Ocupancia
Sr	0.0000	0.5000	0.2500	1.0
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	1.0
Cr	0.0000	0.0000	0.5000	1.0
O	0.0000	0.0000	0.7545	1.0
O	0.2530	0.2530	0.0000	1.0
<b>Parámetros de red (Angstroms)</b>			a=5.5250	
			b=5.5250	
			c=7.8122	
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
<b>Grupo espacial</b>			I4/mmm (#139)	

**Tabla 4-5:** Parámetros de red y grupo espacial del material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$

Estos resultados del refinamiento son muy buenos porque tienen una aproximación satisfactoria con los de la literatura tabla 4-2 y con los arrojados por el SPuDS tabla 4-1. Además se puede observar que fue un buen refinamiento por que las ocupancias para cada átomo fueron de 1. Con estos parámetros de red, posiciones atómicas y grupo espacial calculados a partir del refinamiento Rietveld, se graficó la estructura para el material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , la cual se muestra en la figura 4-7.



**Figura 4-7:** Estructura tipo perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ , construida a partir de los datos obtenidos del refinamiento Rietveld utilizando el programa Vesta.

Esta estructura según las redes de Bravías, hace referencia a una estructura tetragonal y además se puede observar que la estructura cumple con las características de una perovskita doble porque muestra la formación de unidades octaédricas, donde en cada esquina se encuentra un átomo de oxígeno y en el centro átomos de Ti o Cr los cuales se encuentran intercalados a lo largo del eje c.

Como la red cristalina no presento deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer [39] (ecuación 26) en el difractograma que tuvo la mejor aproximación a la estructura tipo perovskita (1150 °C – 40 horas):

$$t = \frac{k*\lambda}{B(2\theta)*\cos\theta} \quad (26)$$

Dónde:

$t$  es el tamaño promedio del cristal

$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es aproximadamente 1.0

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ )

$\theta$  es la posición de los picos de difracción del material.

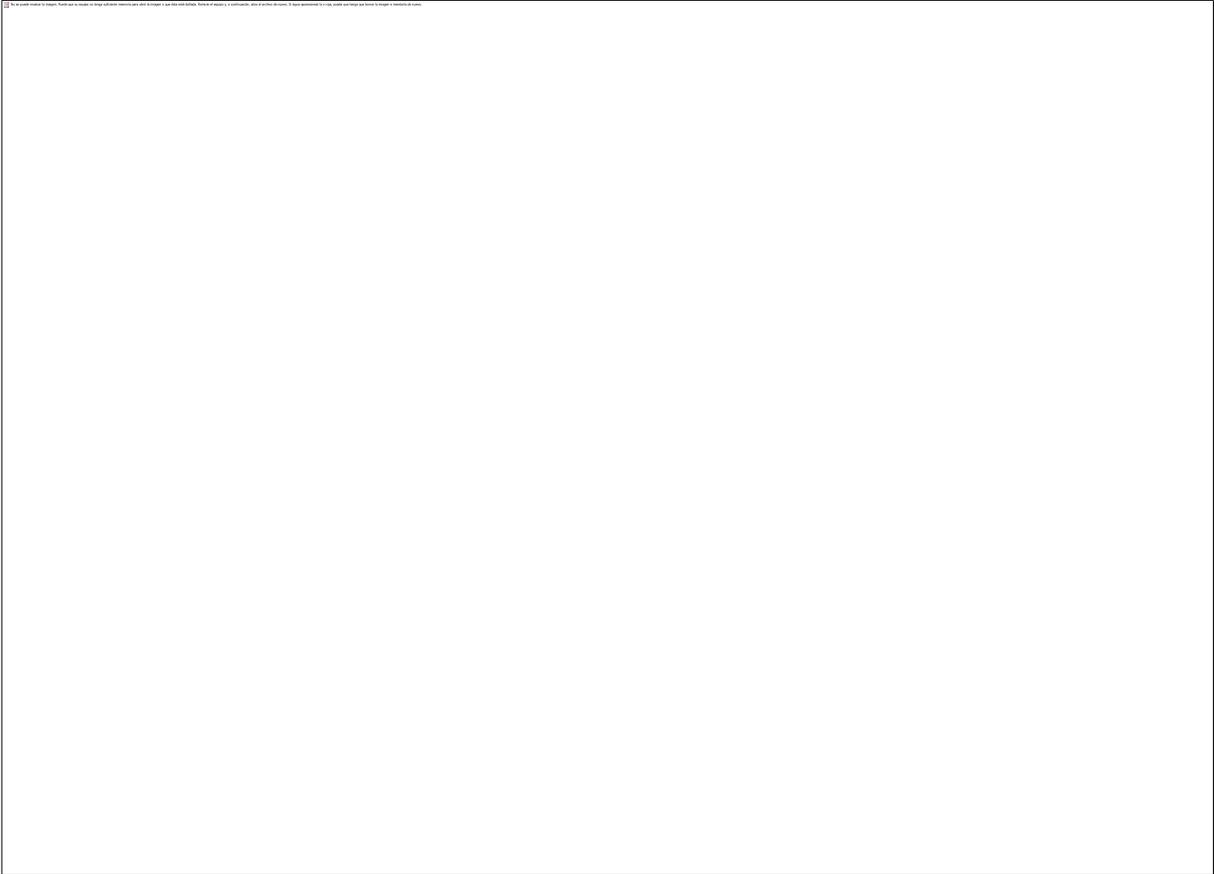
$B$  es el ancho a la altura media de los picos de difracción de la muestra.

Al realizar los cálculos, se pudo determinar que los tamaños del cristal promedio oscilan entre  $0.5 \mu m$  y  $2.1 \mu m$ , estos están sustentados por las imágenes del SEM.

Lo interesante como se mencionó anteriormente es que la estructura no se presenta distorsiones, sin embargo se realizará el estudio experimental de sus propiedades físicas por medio de la medida de polarización para determinar si tiene un comportamiento ferroeléctrico.

### 4.3. Medida de polarización del compuesto $Sr_2TiCrO_6$

Es bien sabido que una de las características que definen a un material como ferroeléctrico, es que presente polarización frente a un voltaje o campo aplicado. Para realizar la medida de polarización eléctrica en función del voltaje a temperatura ambiente se utilizó la pastilla P2, se hace en primera instancia las medidas del ancho y el área de la muestra arrojando la siguiente información  $2,4 \text{ mm}$  (ancho) y  $65,01 \text{ mm}^2$ , estas medidas se realizaron con el calibrador o pie de rey; son estos datos los más importantes debido que los sugiere el programa Visión, ver entorno en la figura 4-8.



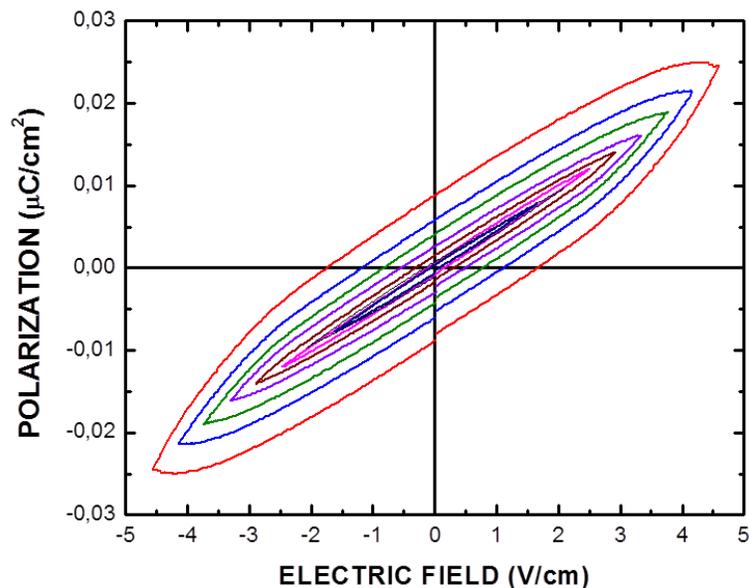
**Figura 4-8:** Entono del programa Visión – versión 3.1.1.

Para realizar el cálculo de la polarización se utilizó el polarímetro que se muestra en la figura 4-9, y es importante resaltar que se tuvo en cuenta el periodo de 10 ms e ir aumentando el voltaje para observar desde que voltaje el material presentaba una respuesta de polarización, esta respuesta se obtuvo con un voltaje máximo de 300 Voltios.



**Figura 4-9:** Polarímetro Radiant Technologies model 609A con su respectiva celda de medición.

Teniendo esto presente, se procede nuevamente a realizar la polarización desde los 400 V e ir aumentando el voltaje de 100 en 100 hasta llegar al rango de 1000 V, con estos datos se realiza la gráfica para observar el comportamiento del material, la gráfica se aprecia en la figura 4-10.



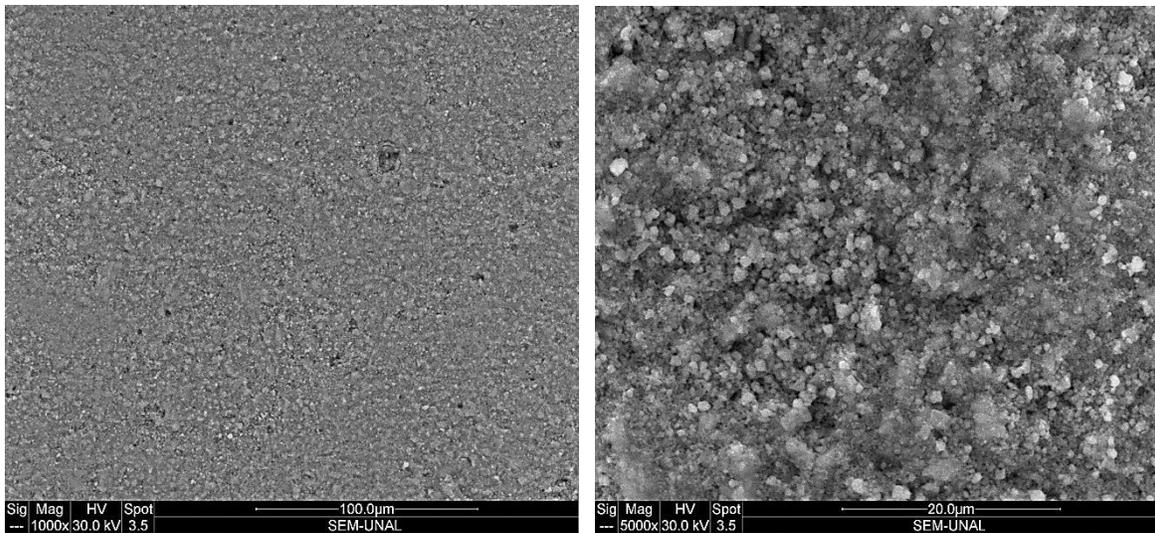
**Figura 4- 10:** Polarización del material según el voltaje aplicado, el comportamiento de la primera polarización interior fue con un voltaje de 400 V, luego se fue aumentando de 100 en 100 V.

El comportamiento que muestra la figura anterior, hace referencia a un material ferroeléctrico porque representa curvas típicas de histéresis eléctricas o curvas de polarización en función del voltaje aplicado aun sin presentar saturación. Estas

mediciones de polarización también tienen relación con las propiedades morfológicas y composicionales del material, tales como la no homogeneidad de los granos y la porosidad.

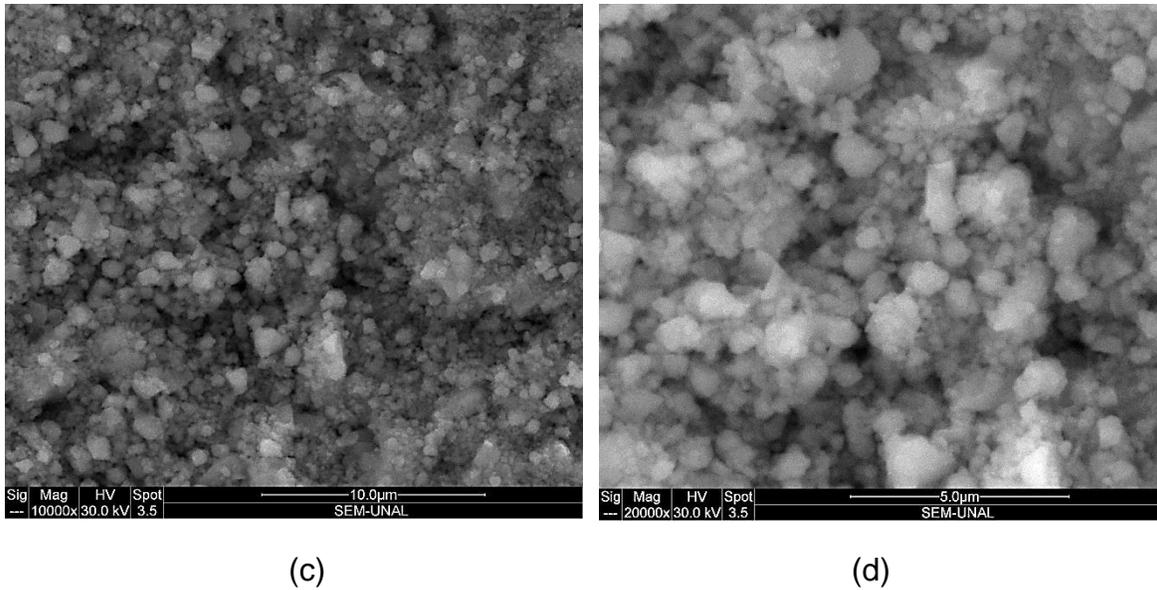
#### 4.4. Análisis morfológico del material

Para el análisis morfológico, se llevó la patilla P2 (1150°C – 40h) al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) ver especificaciones del equipo en el anexo 1, con el fin de observar la estructura del material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  con la impureza  $\text{SrCrO}_4$  a diferentes aumentos, ver figura 4-11.



(a)

(b)



**Figura 4-11:** Microestructura del compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  a diferentes aumentos (a) Magnificación 1000 X (b) Magnificación 5000 X (c) Magnificación 10000 X (d) Magnificación 20000 X. Cada una con un HV de 30.0 kV.

En las imágenes del SEM se puede observar que en general la muestra presenta una homogeneidad granular, que no se puede ver con exactitud la geometría del grano, sin embargo se puede observar que en las figura 4-11 (c) y (d) se presenta crecimiento anormal de los cristales y porosidad en la muestra, por consecuencia del incremento de la temperatura.

#### 4.5. Cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas del material utilizando el formalismo del DFT.

Con los parámetros de red y el grupo espacial de la tabla 4-5, calculados a partir de predicción estructural por medio del DRX y el refinamiento Rietveld, se realizará como primera medida el cálculo de la energía mínima del sistema y posteriormente la densidad de estados, por medio del formalismo del DFT, utilizando el programa Quantum Espresso. El programa además de relacionar los datos anteriores de la tabla, también debe introducirse la energía de corte y los pseudopotenciales de cada elemento del material. Estos pseudopotenciales tienen las propiedades de ser ultrasuaves, calculado con el

método de Vanderbilt Ultrasoft, el funcional es de tipo Perdew – Wang 91 corrección del gradiente funcional y pueden ser encontrados en la Web [38]. Los K points son utilizados para determinar el número de iteraciones o número de ondas planas que inciden en el material, se comenzó con un K points automático de 8x8x9 y una energía de corte de 12 Ry, esto hace referencia al número máximo de ondas planas permitidas.

Nuevamente, se realizó el cálculo pero esta vez se tuvo en cuenta un parámetro en las posiciones atómicas, el cual era la palabra Crystal y también que el Quantum Espresso trabaja con unidades de Bohr y el refinamiento Rietveld está dado en Angstrom, por lo tanto hay que hacer la conversión correspondiente. En el anterior cálculo no se tuvo en cuenta esta conversión y por estas razones, nuevamente se trabajó con una energía de corte de 25 Ry y unos K points automáticos de 9 x 9 x 7, esto se tomaron por ser una estructura tetragonal. Al realizar los cálculos el programa arrojó una energía total o energía mínima del sistema de -1251,61 Ry, con un tiempo de 3 horas con 45 minutos.

Este proceso se repitió con unas energías de corte de 30 y 35 Ry, para observar si hay una variación considerable de la energía, si no sucede tal variación se tomara esta energía para determinar el cálculo estructural y electrónico del material. Al realizar el cálculo con los mismos K points se obtuvo la misma energía -1251,61 Ry, el archivo que se aplicó para estos cálculos se muestra en la figura 4-12. Como no hubo variación en la energía total entonces se tomará esta energía de corte (20 Ry) para seguir con el cálculo estructural y electrónico.

```

eSr2TiCrO6.scf.in x
&control
  prefix='SrTiCrO6',
  pseudo_dir='/home/jaider/espresso-5.0.2/pseudo'
  outdir = '/home/jaider/espresso-5.0.2/salida',
/
&system
 ibrav= 6, celldm(1) = 10.44077000 , celldm(3) =1.4139, nat= 20, ntyp= 4,
  ecutwfc = 35.0,
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62 Sr.pw91-nsp-van.UPF
Ti 47.87 Ti.pw91-nsp-van.UPF
Cr 51.99 Cr.pw91-sp-van.UPF
O 15.99 O.pw91-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Sr 0.00000000 0.50000000 0.25000000
Sr 0.50000000 0.00000000 0.75000000
Sr 0.00000000 0.50000000 0.75000000
Sr 0.50000000 0.00000000 0.25000000
Ti 0.00000000 0.00000000 0.00000000
Ti 0.50000000 0.50000000 0.50000000
Cr 0.00000000 0.00000000 0.50000000
Cr 0.50000000 0.50000000 0.00000000
O 0.00000000 0.00000000 0.75447800
O 0.50000000 0.50000000 0.25447800
O 0.00000000 0.00000000 0.24552200
O 0.50000000 0.50000000 0.74552200
O 0.25300000 0.25300000 0.00000000
O 0.75300000 0.75300000 0.50000000
O 0.74700000 0.74700000 0.00000000
O 0.24700000 0.24700000 0.50000000
O 0.74700000 0.25300000 0.00000000
O 0.24700000 0.75300000 0.50000000
O 0.25300000 0.74700000 0.00000000
O 0.25300000 0.74700000 0.00000000
O 0.75300000 0.24700000 0.50000000

K_POINTS automatic
9 9 7 1 1 1

```

**Figura 4-12:** Archivo de entrada para realizar el cálculo de la energía total del sistema.

Es importante tener en cuenta las características que poseen los pseudopotenciales que se aplicaron para realizar los cálculos de la energía total y la estructura electrónica del material ver Anexo 2.

Para realizar el cálculo de la densidad de estados (DOS), en primera instancia se crean los siguientes archivos de entrada con sus respectivas especificaciones ver figura 4-13.

```

densidad.scf.in x
&control
  prefix='densidad',
  pseudo_dir='/home/jaider/espresso-5.0/pseudo'
  outdir = '/home/jaider/espresso-5.0/salida',
/
&system
 ibrav= 6, celldm(1) = 10.44077000 , celldm(3) =1.4139, nat= 20, ntyp= 4,
ecutwfc = 20.0, nspin=2,
occupations='tetrahedra', degauss=0.03, starting_magnetization(1)=0.7

/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62 Sr.pw91-nsp-van.UPF
Ti 47.87 Ti.pw91-nsp-van.UPF
Cr 51.99 Cr.pw91-sp-van.UPF
O 15.99 O.pw91-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Sr 0.00000000 0.50000000 0.25000000
Sr 0.50000000 0.00000000 0.75000000
Sr 0.00000000 0.50000000 0.75000000
Sr 0.50000000 0.00000000 0.25000000
Ti 0.00000000 0.00000000 0.00000000
Ti 0.50000000 0.50000000 0.50000000
Cr 0.00000000 0.00000000 0.50000000
Cr 0.50000000 0.50000000 0.00000000
O 0.00000000 0.00000000 0.75447800
O 0.50000000 0.50000000 0.25447800
O 0.00000000 0.00000000 0.24552200
O 0.50000000 0.50000000 0.74552200
O 0.25300000 0.25300000 0.00000000
O 0.75300000 0.75300000 0.50000000
O 0.74700000 0.74700000 0.00000000
O 0.24700000 0.24700000 0.50000000
O 0.74700000 0.25300000 0.00000000

O 0.24700000 0.75300000 0.50000000
O 0.25300000 0.74700000 0.00000000
O 0.75300000 0.24700000 0.50000000

K_POINTS automatic
9 9 7 1 1 1

```

**Figura 4-13:** Archivos de entrada para el cálculo de la densidad de estados del material.

Otros archivos de entrada que son indispensables para determinar la DOS y PDOS se muestran en la figura 4-14.

```

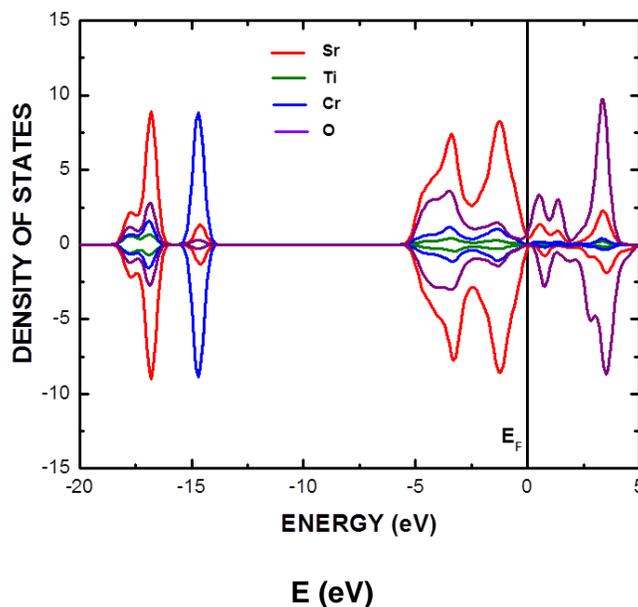
DOS.in x
&dos
  outdir='/home/jaider/espresso-5.0/salida'
  prefix='densidad'
  fildos='costa.dos'
  DeltaE=0.1
/

PDOS.in x
&projwfc
  outdir='/home/jaider/espresso-5.0/salida'
  prefix='densidad'
  io_choice='both'
  Emin=-10.0, Emax=15.0, DeltaE=0.1, degauss=0.02
/

```

**Figura 4-14:** Archivos de entrada para la DOS y PDOS

Al realizar los cálculos correspondientes el programa arrojó en primera instancia la gráfica de la DOS total como se muestra en la figura 4-15. Este cálculo presentó una información interesante de la cual se puede destacar las siguientes: Energía total: -1250,2179 Ry, Magnetización total: 2.27 Bohr, Magnetización absoluta: 3.55 Bohr y la Energía de Fermi: 10.7606 eV.



**Figura 4-15:** DOS totales para la perovskita doble Sr<sub>2</sub>TiCrO<sub>6</sub> para arriba y abajo con polarización de espín. El nivel de Fermi está situada en E = 0 eV.

Según la figura anterior se puede afirmar que el material Sr<sub>2</sub>TiCrO<sub>6</sub> se comporta como un conductor débil, tanto para arriba y abajo de las orientaciones de spin. Se observa claramente en la figura 4-15, que por debajo del nivel de Fermi se presenta una contribución dada por los orbitales 3d y 5s para el cromo y estroncio respectivamente. También se puede observar que presenta un gap de energía entre -13 eV y -5,9 eV. Cerca del nivel de Fermi, en la banda de valencia se presentan aportes del estroncio en su orbital de 5s y en la banda de conducción el mayor aporte está dado por el Oxígeno en especial el orbital 2p. No se observó el comportamiento half-metallicity como lo expresaban los autores Y.P. Liu, S.H.Chen, J.C.Tung y Y.K.Wang. Otro análisis que se puede hacer es el de las contribuciones por debajo del nivel de Fermi, las cuales se caracterizan por una simetría significativa teniendo en cuenta las orientaciones de spin. Por otra parte, las contribuciones menores de los orbitales electrónicos del catión magnético Cr cerca del nivel de Fermi son responsables por el comportamiento no conductor de este material en el estado fundamental.

## Conclusiones y perspectivas

El material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  fue sinterizado mediante el método de reacción en estado sólido estándar y a partir de la estructura cristalina del DRX y refinamiento de Rietveld se determinó que este material cristaliza en una perovskita doble tetragonal, grupo espacial I4/mmm (# 139) y parámetros de red  $a = 5.5250\text{Å}$ ,  $c = 7.8122\text{Å}$ .

Los parámetros experimentales y los cálculos teóricos realizados por el SPuDS tienen una relación del 99,5%.

El material  $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$  presenta un comportamiento ferroeléctrico según las curvas de histéresis presentadas en la polarización.

Los tamaños promedios del cristal oscilan entre  $0.5\ \mu\text{m}$  y  $2.1\ \mu\text{m}$  según los cálculos realizados por medio de la fórmula de Scherrer para cada pico de difracción y apoyados en las imágenes del SEM.

Al realizar los cálculos de la densidad de estados totales, teniendo en cuenta la predicción estructural del DRX y el refinamiento Rietveld, se puede afirmar que el material se comporta como un conductor débil, con bajas contribuciones de los orbitales del metal de transición Cr cerca del nivel de Fermi. También se puede observar un gap de energía entre  $-13\ \text{eV}$  a  $-5,9\ \text{eV}$ .

Como **perspectivas** del trabajo, se pretende realizar el cálculo de la constante dieléctrica del material a partir de las curvas de polarización, calcular propiedades físicas como polarización, y la respuesta óptica del material utilizando el formalismo del DFT y calcular la energía total en función del volumen.

## Bibliografía

- [1]. S. Jin, T. H. Teifel, Science 254, 413 (1994).
- [2]. A. Di Trollo, R. Larciprete, J. Appl. Phys. 100, 13907 (2006).
- [3]. W.F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Segunda Edición, Mc Graw Hill, (1993).
- [4]. Parr, Robert G.; Yang, Weitao (1994). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.
- [5]. <http://www.mindat.org/>. 15 de febrero 2013
- [6]. M.Hazen, R., Perovskitas. . Física del Estado Sólido, ed. I.y. Ciencia. 1988.
- [7]. Catalina, S.M., Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ , in Departamento de Física. 2008, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá. p. 4.
- [8]. Jair, M.Á., Síntesis y Caracterización Estructural, morfológica, composicional, térmica y eléctrica de la perovskita doble  $\text{Ba}_2\text{TiZrO}_6$ , in Departamento de Física. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá. p. 9.
- [9]. O. Chmaissem, R.K., B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J.D. Jorgensen y C.W. Kimball. , Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Phys. Rev. B, 2000. 62: p. 14197.
- [10]. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. A 1976. 31: p. 51.
- [11]. Goldschmidt V M, B.T., Lunde G and Zachariasen W H, Geochemical distribution law of the elements, ed. S.N.V. Akad. Vol. 1. 1926. 117.
- [12]. Goodenough, J.B., Electronic and Ionic transport Properties and other physical aspects of perovskites. . Rep. Prog. Phys, 2004. 67: p. 1915 - 1993.

- [13]. Glazer, A.M., The classification of tilted octahedral perovskites. *Acta Crystallogr. B* 1972. 28: p. 3384-3392.
- [14]. Ebbinghaus. Perovskites. Available. [cited 2010; Available from: <[http://www.chemie.unihalle.de/bereiche\\_der\\_chemie/anorganische/ssc\\_home/?lang=en](http://www.chemie.unihalle.de/bereiche_der_chemie/anorganische/ssc_home/?lang=en)>.
- [15]. Eduardo, M.A., Los materiales cerámicos, ed. E. Alsina. 1998.
- [16]. W.D, C., *Materials Science and Engineering An Introduction*. Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc. 2007. 709.
- [17]. Kanzig, W., *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. 1957: Academic Press.
- [18]. W.D, C., *Materials Science and Engineering An Introduction*. Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc. 2007. 710.
- [19]. Kittel C. *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Tercera Edición, Editorial Reverté, S.A., 1998.
- [20]. Boch P, N.J.-C., *Ceramic Materials. Processes, Properties and Applications.*, ed. I. Ltda. 2007. 426.
- [21]. CH. KITTEL, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, (Ed. Reverté, Barcelona, 1976).
- [22]. M.C. Payne M.P. Peter D.C. Allan J.D. Joannopoulos, T.A. Arias. Iterative Minimization techniques for Ab Initio Total – energy Calculation: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64:1045, 1992.
- [23]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136(3B) (1964) p. 864.
- [24]. Van Mourik, Tanja; Gdanitz, Robert J.(2002). "A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers". *Journal of Chemical Physics* 116 (22): 9620–9623.
- [25]. Samir F. Matar, *Progress in Solid State Chemistry* 31, 239(2003).
- [26]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane-Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [27]. W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140(4A) (1965) p. 1133.
- [28]. Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. (2005).
- [29]. D.R. Hamann, M.Schlüter, and C.Chiang. Norm – conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1979.

- [30]. Marvin L, Cohen and Volker Heine. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. *Solid State Physics*, 24, 1970.
- [31]. Warren E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer physics report*, 9, 1989.
- [32]. Colla, E.L., Reaney, I.M. & Setter, N, *J. Appl. Phys*, 1993. 74: p. 3414-3425.
- [33]. Lufaso, M.W. and P.M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. *Acta Crystallographica Section B*, 2001. 57(6): p. 725-738.
- [34]. C. Salazar Mejía, D.A.L.T., J. Roa-Rojas., Caracterización Magnetoeléctrica del Nuevo Material de Tipo Perovskita Sr<sub>2</sub>TiMnO<sub>6</sub> *Revista Colombiana de Física*, 2008. 41(2): p. 44.
- [35]. Y.P. Liu, S.H.Chen, J.C.Tung, Y.K.Wang, Investigation of possible half - metal material on double perovskites Sr<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> (B, B = 3d transition metal) using first-principle calculations. 2012. El sevier Ltd.
- [36]. Esteve Cano, Vicente José: El método de Rietveld, Universitat Jaume I, Castelln de la plana, España, (2006).
- [37]. R. A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).
- [38]. <http://www.quantum-espresso.org>.
- [39]. Barret C, *Estructure of Metals*" McGrawHill Book Company, Inc. New York 1957.

## **ANEXOS**

### **Anexo 1: Especificaciones del equipo SEM (ficha técnica entregada en el laboratorio).**

#### **Recubrimiento (Preparación de muestras)**

La metalización se realiza en un sputter SDC-050 de la Marca Balzers, en condiciones de presión (<math>10^{-1}</math> torr) con argón como gas de ataque (plasma) sobre una placa (ánodo) de oro-paladio (8:2)), la película se deposita sobre las muestras (cátodo) a corriente de descarga de +/- 50mA y el espesor típico es de +/- 200 nm.

#### **Observación y análisis de muestras**

El Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen.

El cañón utiliza un filamento de tungsteno para generar el haz de electrones muy estrecho que barre la superficie de un material y permite obtener una representación ampliada de ésta.

La cámara de muestras motorizada en sus tres ejes, permite el manejo de hasta siete muestras de 1 cm<sup>2</sup> de área o de una muestra de hasta 4 cm de altura, con 4.5 cm de área aproximadamente. Las muestras pueden ser rotadas hasta 70° permitiendo una visualización casi completa de las mismas sin necesidad de acceder a la cámara.

El circuito de vacío se apoya en dos bombas mecánicas, con espacios de operación semindependientes, y una bomba turbomolecular que actúa sobre la cámara de muestras; en conjunto permiten alcanzar vacío de operación en menos de 3 minutos

maximizando el tiempo de estudio. Este aspecto determina los modos de operación: Alto Vacío, Bajo Vacío y Ambiental. El modo de Alto Vacío se utiliza con muestras conductoras que no sufren ninguna alteración bajo el vacío típico alcanzado ( $3 \times 10^{-7}$  torr) durante la operación. El Bajo Vacío ( $2 \times 10^{-2}$  torr) utiliza un gas auxiliar ( $N_2$ ) y se usa con muestras conductoras que puedan sufrir algún daño en las condiciones de Alto Vacío (Ej. semillas metalizadas, cerámicas con burbujas internas, etc). El Modo Ambiental ( $2 \times 10^{-2}$  torr) permite la visualización de muestras en atmosfera de vapor de agua, de esta manera se pueden visualizar muestras que por su valor intrínseco, propiedades o uso futuro no pueden ser metalizadas, permite visualizar organismos en condiciones naturales (Ej: Plantas, etc.).

La electrónica de detección posee dos detectores principales: Un detector de electrones secundarios Everhart-Thorney (ETD) que permite destacar la morfología del material; un detector de electrones retrodispersados (SSD) que destaca diferencias en composición. Adicionalmente existen dos detectores de estado sólido (campo ancho y campo reducido) para la operación en modo ambiental. Dependiendo de las propiedades eléctricas y morfológicas de la muestra, es posible alcanzar hasta 260 mil aumentos en alto vacío (muestras conductoras, relativamente planas) y 60 mil aumentos en bajo vacío o modo ambiental (muestras relativamente llanas).

Se dispone además de una microsonda EDX que detecta el espectro de emisión de rayos x particular de cada elemento producido por el haz de electrones sobre la muestra, siendo la intensidad de los rayos x una medida de la concentración de los elementos.

Si se realiza este procedimiento punto a punto sobre la imagen, se obtiene un mapa de composición (mapping) que representa la distribución de los elementos en el área observada de la muestra.

**Notas:**

Det significa detector

SSD significa Detector de Estado Sólido (Electrones Retrodispersados)

ETD significa Detector Everhart-Thorney (Electrones Secundarios)

HV significa Alto Voltaje

LFD significa Large Field Detector, detector de campo ancho.

WD significa Working Distance, distancia de trabajo entre el cañón de electrones y la muestra.

Programa con el cual se toman las micrografías “ xT microscope control versión 2.01

Programa con el cual se toma análisis “EDX Control Software versión 1.00

## Anexo 2: Algunas características de los pseudopotenciales aplicados en el cálculo electrónico.

A continuación se muestran los pseudopotenciales para el Sr, Ti, Cr y O respectivamente, aplicados en el cálculo de la energía total y la estructura electrónica del material.

```

Sr.pw91-nsp-van.UPF x
<PP_INFO>
Generated using Vanderbilt code, version 7 3 5
Author: unknown Generation date: 20 6 2004
Automatically converted from original format
1 The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
1.800000000000E+00 Local Potential cutoff radius
nl pn l occ Rcut Rcut US E pseu
4S 4 0 2.00 10.000000000000 1.800000000000 -2.93834914809
4P 4 1 6.00 10.000000000000 2.000000000000 -1.61526678058
4D 4 2 1.00 10.000000000000 2.200000000000 -0.06914131565
5S 5 0 1.00 10.000000000000 1.800000000000 -0.24403572257
5P 5 1 0.00 10.000000000000 2.000000000000 -0.09100139577
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
Sr Element
US Ultrasoft pseudopotential
T Nonlinear Core Correction
SLA PW GGX GGC PW91 Exchange-Correlation functional
10.000000000000 Z valence
-70.06434185773 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
2 Max angular momentum component
883 Number of points in mesh
5 6 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions nl l occ
4S 0 2.00
4P 1 6.00
4D 2 1.00
5S 0 1.00
5P 1 0.00
</PP_HEADER>

```

```

Ti.pw91-nsp-van.UPF x
<PP_INFO>
Generated using Vanderbilt code, version 7 0 0
Author: unknown Generation date: 0 0 0
Automatically converted from original format
1 The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
1.800000000000E+00 Local Potential cutoff radius
nl pn l occ Rcut Rcut US E pseu
3S 3 0 2.00 10.000000000000 1.800000000000 -4.60399178600
3P 3 1 6.00 10.000000000000 1.800000000000 -2.85456905400
3D 3 2 2.00 10.000000000000 2.000000000000 -0.31756663400
4S 4 0 2.00 10.000000000000 1.800000000000 -0.33129598600
4P 4 1 0.00 10.000000000000 1.800000000000 -0.11046090200
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
Ti Element
US Ultrasoft pseudopotential
T Nonlinear Core Correction
SLA PW GGX GGC PW91 Exchange-Correlation functional
12.000000000000 Z valence
-116.60546171300 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
2 Max angular momentum component
925 Number of points in mesh
5 6 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions nl l occ
3S 0 2.00
3P 1 6.00
3D 2 2.00
4S 0 2.00
4P 1 0.00
</PP_HEADER>

```

```

costa.in x Cr.pw91-sp-van.UPF x
<PP_INFO>
Generated using Vanderbilt code, version 7 3 2
Author: P. Giannozzi Generation date: 6 11 2001
Cr PW91 with s and p semicore states in valence - rinner = 1.0
1 The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
1.50000000000E+00 Local Potential cutoff radius
nl pn l occ Rcut Rcut US E pseu
3S 3 0 2.00 10.0000000000 1.6000000000 -5.43744608900
3P 3 1 6.00 10.0000000000 1.6000000000 -3.34238717500
4S 4 0 1.00 10.0000000000 1.6000000000 -0.29755903400
4P 4 1 0.00 10.0000000000 1.6000000000 -0.07562495500
3D 3 2 5.00 10.0000000000 1.6000000000 -0.21827420600
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
Cr Element
US Ultrasoft pseudopotential
F Nonlinear Core Correction
SLA PW GGX GGC PW91 Exchange-Correlation functional
14.0000000000 Z valence
-173.50122240200 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
2 Max angular momentum component
875 Number of points in mesh
5 6 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions nl l occ
3S 0 2.00
3P 1 6.00
4S 0 1.00
4P 1 0.00
3D 2 5.00
</PP_HEADER>

```

```

O.pw91-van_ak.UPF x
|<PP_INFO>
Generated using Vanderbilt code, version 7 3 4
Author: unknown Generation date: 4 3 5
Automatically converted from original format
0 The Pseudo was generated with a Non-Relativistic Calculation
1.000000000000E+00 Local Potential cutoff radius
nl pn l occ Rcut Rcut US E pseu
2S 2 0 2.00 10.00000000000 1.20000000000 -1.76096352837
2P 2 1 4.00 10.00000000000 1.20000000000 -0.67015510910
</PP_INFO>

<PP_HEADER>
0 Version Number
0 Element
US Ultrasoft pseudopotential
F Nonlinear Core Correction
SLA PW GGX GGC PW91 Exchange-Correlation functional
6.00000000000 Z valence
-31.63507739775 Total energy
0.0000000 0.0000000 Suggested cutoff for wfc and rho
1 Max angular momentum component
737 Number of points in mesh
2 4 Number of Wavefunctions, Number of Projectors
Wavefunctions nl l occ
2S 0 2.00
2P 1 4.00
</PP_HEADER>

```