



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Análisis estructural y electrónico de la perovskita doble compleja de $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$

**Diana Milena Aljure García**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2016



# Análisis estructural y electrónico de la perovskita doble compleja de $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$

**Diana Milena Aljure García**

Tesis como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias Física**

Director:  
Dr. Ramiro Cardona Cardona

Línea de Investigación:  
Nuevos Materiales  
Grupo de Investigación:  
Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2016



(Dedicatoria )

A mi madre Adelfa, mi hermana Guisell y mi tío Fernando por su apoyo y motivación. Al amor de mi vida Frank, por su compañía en este camino difícil y en especial a mi padre Jorge, que aunque no se encuentra en este mundo, fue mi guía y la inspiración para entrar en el mundo de la ciencia.



# Agradecimientos

A Dios, por permitirme culminar una etapa más de mi vida. Al doctor Jairo Roa, director del grupo de investigación de Nuevos Materiales, por su dedicación, orientación, paciencia y aporte, en el transcurso de la elaboración de esta tesis, mil gracias. A los doctores Ramiro Cardona y Jairo Arbey Rodríguez por sus orientaciones en el manejo del programa WIEN2K. A Javier, Randirlhey, Nacho, Karol y Diana Elizabeth por sus aportes, paciencia, consejos y palabras de aliento para poder llevar a cabo esta investigación. En general a todos los profesores, compañeros y amigos que de una u otra forma contribuyeron en la elaboración de este trabajo.





## Resumen

En el presente trabajo se presenta la síntesis de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  mediante reacción de estado sólido. A partir de DRX y el refinamiento Rietveld, se realizó el análisis cristalográfico, obteniéndose una fase mayoritaria ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial Pnma (#62) con parámetros de red  $a = 5,6321 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8620 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4925 \text{ \AA}$  y volumen de celda de  $243.81 \text{ \AA}^3$ . El tamaño del cristal calculado a través de los resultados de DRX fue de  $53.6 \text{ nm}$ . El estudio morfológico evidencia la presencia de dos tamaños de grano con valores correspondientes a  $1.03 \text{ \mu m}$  y  $300 \text{ nm}$ .

Las curvas de histéresis magnética, sugieren un material de fácil magnetización y según la forma de estas es clasificado como magnético duro. En cuanto a su magnetización de saturación, magnetización de remanencia y campo coercitivo, corresponden a valores de  $0.045 \text{ emu/g}$ ,  $0.1774 \text{ emu/g}$  y  $8332 \text{ Oe}$  respectivamente. El comportamiento de los dominios magnéticos fue analizado en las curvas de susceptibilidad magnética en los procedimientos ZFC y FC en función de la temperatura. Para el primer procedimiento el compuesto muestra un comportamiento metaestable, para el segundo su respuesta es ferromagnética. A temperatura de  $258 \text{ K}$  presenta un comportamiento anómalo debido principalmente a tres clases de anisotropías: magnetocristalina, de forma y de estrés.

La polarización como función del voltaje aplicado evidencia un carácter ferroeléctrico en el material. La constante dieléctrica fue calculada en función de la frecuencia con valores de  $81.45$  para frecuencias mayores que  $100 \text{ Hz}$  y de  $15.66$  para frecuencias menores que  $100 \text{ Hz}$ . El gap de energía experimental fue de  $2.17 \text{ eV}$ , el teórico corresponde a un gap intrabanda con valor de  $1.1 \text{ eV}$ .

Finalmente el material evidencia un momento magnético efectivo de  $14.16 \mu_B$  que está cerca del resultado experimental de  $12.25 \mu_B$ . En general podemos clasificar al material como un material biferróico ya que posee propiedades ferromagnéticas, semiconductoras y posiblemente ferroeléctricas a temperatura ambiente, según las características estudiadas.

**Palabras claves:** Perovskitas, DRX, Refinamiento, Ferromagnético, Semiconductor, multiferróico, DFT, Teoría de bandas, Densidad de estados.

# Abstract

Samples of  $LaBiFe_2O_6$  were produced by the solid state reaction recipe. Crystallographic analysis was performed by Rietveld refinement of experimental x-ray diffraction patterns. The material crystallizes in orthorhombic structure which corresponds to the space group Pnma (#62), with lattice parameters  $a = 5,6321 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8620 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,4925 \text{ \AA}$  and cell volume of  $243.81 \text{ \AA}^3$ . The crystal size calculated from the XRD results was of  $53.6 \text{ nm}$ . The morphologic study through spectroscopy scanning SEM shows two grain sizes of  $1.03 \mu\text{m}$  and  $300 \text{ nm}$ .

The magnetization hysteresis curves suggest have a material of easy magnetization and by the classification was identified as hard magnetic. The magnetization saturation, remanence, and coercitive field correspond to values of  $0.045 \text{ emu/g}$ ,  $0.177 \text{ emu/g}$  and  $8332 \text{ Oe}$ . The behavior of the magnetic domains was studied from susceptibility measures as a function of temperature in the ZFC and FC procedures. For the first recipe the compound shows a metastable behavior with second evidences a ferromagnetic feature. For a temperature of  $258 \text{ K}$  sample exhibits an anomalous behavior due primarily to three kind of anisotropies: magnetocrystalline, shape and stress.

Curves of polarization as a function of the applied voltage evidence the ferroelectric of this material. The dielectric constant was calculated based on the frequency values  $81.45$  to frequencies above  $100 \text{ Hz}$  and  $15.66$  for frequencies below  $100 \text{ Hz}$ . The energy gap was experimental calculated to be  $2.17 \text{ eV}$ . When compared this value with to the calculated, this corresponds to a intraband gap value of  $1.1 \text{ eV}$ .

Finally, the material evidences an effective magnetic moment  $14.16 \mu_B$ , which is close to the experimental result of  $12.25 \mu_B$ . In general, we can classify the material as a multi-ferroic materials because its ferromagnetic, semiconductor and ferroelectric properties, at room temperature according to the studied characteristics.

**Keywords:** Perovskitas, XRD, Refinement, Ferromagnetic, Semiconductor, DFT, band theory, density of states.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Tabla de Contenido</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XIX</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>4</b>
2.1. Perovskitas . . . . .	4
2.1.1. Perovskitas dobles . . . . .	6
2.1.2. Distorsiones de las perovskitas . . . . .	6
2.1.3. Ordenamiento catiónico . . . . .	10
2.1.4. Factor de tolerancia . . . . .	11
2.2. Propiedades de los materiales . . . . .	12
2.2.1. Propiedades Eléctricas . . . . .	12
2.2.2. Polarización . . . . .	14
2.2.3. Vector de polarización . . . . .	16
2.2.4. Propiedades Magnéticas . . . . .	17
2.2.5. Vector de magnetización $M$ . . . . .	17
2.2.6. Vector campo de magnetización $H$ . . . . .	18
2.2.7. Susceptibilidad y permeabilidad magnética . . . . .	19
2.2.8. Clasificación de los materiales magnéticos . . . . .	19
2.2.9. Diamagnetismo . . . . .	20
2.2.10. Paramagnetismo . . . . .	20
2.2.11. Ferromagnetismo . . . . .	21

2.2.12. Histéresis . . . . .	24
2.2.13. Antiferromagnetismo . . . . .	26
2.2.14. Ferrimagnetismo . . . . .	27
2.2.15. Ferroelectricidad . . . . .	28
2.3. Teoría del funcional densidad (DFT) . . . . .	29
2.3.1. Teoría cuántica de muchos cuerpos . . . . .	29
2.3.2. Hamiltoniano Molecular . . . . .	29
2.3.3. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	30
2.3.4. Función de onda electrónica . . . . .	30
2.3.5. Teoría de Hartree-Fock . . . . .	32
2.3.6. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	34
2.3.7. Métodos para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	36
2.3.8. Estructura de bandas . . . . .	39
2.3.9. Densidad de estados . . . . .	40
<b>3. Técnicas Experimentales</b>	<b>43</b>
3.1. Reacción de estado sólido . . . . .	43
3.1.1. Secado y pesado de los óxidos precursores . . . . .	44
3.1.2. Macerado y compactación . . . . .	45
3.1.3. Calcinación . . . . .	46
3.1.4. Sinterización . . . . .	46
3.2. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	48
3.2.1. Difracción . . . . .	49
3.2.2. Ley de Bragg . . . . .	49
3.2.3. Geometría de Bragg Brentano . . . . .	51
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	51
3.3.1. Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) . . . . .	51
3.3.2. Señales emitidas por la muestra . . . . .	52
3.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD) . . . . .	54
3.4.1. Espectrofotómetro de reflectancia . . . . .	54
3.5. Magnetómetro de muestra vibrante . . . . .	55
<b>4. Caracterización y análisis de la perovskita doble de <math>LaBiFe_2O_6</math></b>	<b>57</b>
4.1. Características Estructurales . . . . .	57
4.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	61
4.2.1. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de Rayos X . . . . .	62
4.2.2. Cálculo del factor de estructura . . . . .	63
4.2.3. Funciones para modelar el perfil del patrón de difracción . . . . .	64
4.2.4. Fondo de un patrón de difracción . . . . .	65
4.3. Refinamiento con el software GSAS . . . . .	66

---

4.4. Análisis estructural . . . . .	67
4.5. Tamaño del cristalito . . . . .	72
4.6. Análisis morfológico . . . . .	74
4.7. Caracterización magnética . . . . .	77
4.8. Caracterización eléctrica . . . . .	90
4.9. Reflectancia Difusa . . . . .	92
<b>5. Descripción del programa WIEN2K</b>	<b>96</b>
5.1. Crear un cálculo . . . . .	96
5.1.1. Ciclo de inicialización . . . . .	97
5.1.2. Ciclo Autoconsistente (SCF) . . . . .	99
5.2. Cálculo de propiedades . . . . .	102
5.2.1. Estructura de bandas de energía . . . . .	102
5.2.2. Densidad de estados (DOS) . . . . .	103
5.2.3. Optimización . . . . .	104
<b>6. Resultados y análisis de los cálculos con DFT</b>	<b>105</b>
6.1. Estabilidad estructural . . . . .	105
6.2. Propiedades electrónicas . . . . .	108
6.2.1. Estructura de Bandas y Densidad de Estados (DOS) . . . . .	108
<b>7. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>120</b>
7.1. Conclusiones . . . . .	120
7.2. Recomendaciones . . . . .	123
<b>A. Anexo: Modelo Kubelka- Munk (KM)</b>	<b>124</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>128</b>



# Lista de Figuras

2-1. Estructura perovskita tipo $ABX_3$ . . . . .	4
2-2. Estructura tipo perovskita ideal $ABX_3$ con octaedros. . . . .	5
2-3. Inclinación de los octaedros en perovskitas. . . . .	7
2-4. Esquema de la inclinación de los octaedros sobre un eje normal al plano del papel. . . . .	8
2-5. Esquema de los grupos y subgrupos encontrados para perovskitas dobles. . .	10
2-6. Ordenamiento cationico de la perovskita doble $A_2BB'X_6$ de acuerdo a los cationes B y B'. . . . .	11
2-7. GAP de energía para diferentes materiales. . . . .	13
2-8. Esquema de polarización en un átomo. . . . .	15
2-9. Polarización en un material a través de un campo eléctrico aplicado. . . . .	15
2-10. Esquema de la densidad de carga superficial en un dieléctrico. . . . .	16
2-11. Comportamiento de materiales diamagnéticos. . . . .	20
2-12. Comportamiento paramagnético . . . . .	21
2-13. Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para materiales paramagnéticos. . . . .	22
2-14. Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para materiales ferromagnéticos. . . . .	22
2-15. Dominios magnéticos para materiales ferromagnéticos. . . . .	23
2-16. Material ferromagnético en presencia de un campo externo aplicado. . . . .	23
2-17. Ciclo histéresis. . . . .	24
2-18. Comportamiento de los materiales magnéticos blandos y duros . . . . .	26
2-19. Comportamiento de los materiales antiferromagnéticos. . . . .	26
2-20. Relación entre la susceptibilidad magnética y la temperatura de los materiales antiferromagnéticos. . . . .	27
2-21. Comportamiento de los materiales ferrimagnéticos. . . . .	28
2-22. Comportamiento de los materiales ferroeléctricos. . . . .	28
2-23. Aproximación de Muffin Tin. . . . .	36

3-1. Instrumentos usados para el proceso de sinterización . . . . .	44
3-2. Representación esquemática de las etapas del prensado uniaxial del polvo. . .	45
3-3. Cambios ocurridos durante la calcinación del material compactado. . . . .	46
3-4. Cambios que ocurren durante la primera etapa de sinterización. . . . .	47
3-5. Cambios que ocurren durante la segunda etapa de sinterización. . . . .	48
3-6. Cambios que ocurren durante la etapa final de la sinterización. . . . .	48
3-7. Comportamiento de los átomos al incidir rayos X. . . . .	49
3-8. Diagrama de la ley de Bragg. . . . .	50
3-9. Bragg Brentano . . . . .	51
3-10. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) . . . . .	52
3-11. Partes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) . . . . .	53
3-12. Esquema de los dínodos de un fotomultiplicador. . . . .	53
3-13. Tipos de señales producidas por SEM. . . . .	54
3-14. Fenómenos de reflexión de la radiación en materiales . . . . .	54
3-15. Geometría usada en el espectómetro de reflectancia. . . . .	55
3-16. Esquema de un magnetómetro . . . . .	56
4-1. Rampas de temperatura para la obtención de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	57
4-2. Evolución estructural para la muestra $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	59
4-3. Difractograma de $LaBiFe_2O_6$ obtenido para temperatura de $835^{\circ}C$ . . . . .	60
4-4. Patrón de difracción obtenido por refinamiento para el $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	69
4-5. Estructura para la perovskita $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	70
4-6. Diferentes perspectivas para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	71
4-7. Enlaces y ángulos de la perovskita $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	72
4-8. Espectro de energía tomado por SEM para el compuesto $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	74
4-9. Micrografía SEM de la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ a escala de $2 \mu m$ de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	76
4-10. Micrografía SEM de la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ a escala de $1 \mu m$ de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	77
4-11. Tamaño de grano para la muestra de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	77
4-12. Esquema de los orbitales del subnivel $d$ . . . . .	78
4-13. Desdoblamiento de los orbitales para el Fe. . . . .	79
4-14. Desdoblamiento de los orbitales para el $Fe^{+3}$ . . . . .	80
4-15. Desdoblamiento de los orbitales 3d en niveles $e_g$ y $t_{2g}$ para el $Fe^{+3}$ . . . . .	80
4-16. Curva histéresis para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ a temperatura de 50 K. . . . .	81
4-17. Curva histéresis para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ a temperatura de 220 K. . . . .	81
4-18. Curva histéresis para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ a temperatura de 300 K. . . . .	82
4-19. Curva de magnetización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 500 Oe. . . . .	84
4-20. Curva de magnetización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 2000 Oe. . . . .	84



4-21. Curva de magnetización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 10000 Oe. . . . .	85
4-22. Curva de susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 500 Oe. . . . .	86
4-23. Inversa de la derivada de la susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 500 Oe. . . . .	87
4-24. Curva de susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 2000 Oe. . . . .	88
4-25. Inversa de la derivada de la susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 2000 Oe. . . . .	88
4-26. Curva de susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 10000 Oe. . . . .	89
4-27. Inversa de la derivada de la susceptibilidad para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ con campo de 10000 Oe. . . . .	89
4-28. Curvas de polarización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ para diferentes voltajes aplicados. . . . .	91
4-29. Relación entre la polarización de saturación y el campo eléctrico aplicado para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	91
4-30. Constante dieléctrica en función de la frecuencia para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . 92	
4-31. Medidas de reflectancia difusa para la muestra de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	93
4-32. Medida de reflectancia difusa para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ para longitudes de onda $\lambda = 527$ nm a 758 nm. . . . .	95
5-1. Flujograma del ciclo de inicialización para el cálculo de DFT con WIEN2K. . . . .	98
5-2. Flujograma del ciclo autoconsistente para el cálculo de DFT con WIEN2K. . . . .	100
6-1. Curva de energía en función del volumen para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	107
6-2. Primera zona de Brillouin para una estructura ortorrómbica simple. . . . .	109
6-3. Bandas para espín down y up para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	110
6-4. DOS con configuración espín down para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	111
6-5. DOS con configuración espín up para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	112
6-6. Desdoblamiento de los orbitales 3d en niveles $e_g$ y $t_{2g}$ para el $Fe^{+3}$ . . . . .	113
6-7. DOS para el $La$ por orbitales, con configuración espín down y up. . . . .	114
6-8. DOS para el $Bi$ por orbitales, con configuración espín down y up. . . . .	114
6-9. DOS para el $Fe$ por orbitales, con configuración espín down y up. . . . .	115
6-10. DOS para el oxígeno $O_1$ , con configuración espín down y up. . . . .	116
6-11. DOS para el oxígeno $O_2$ , con configuración espín down y up. . . . .	116
6-12. Diagrama de bandas para los orbitales del átomo de hierro, con configuración espín down y up. . . . .	117

- 
- 6-13.** Diagrama de bandas para los orbitales pz del átomo de oxígeno dos , con configuración espín down y up. . . . . 118
- A-1.** Representación esquemática para un medio que absorbe y esparce luz. . . . 125

# Lista de Tablas

2-1. Grupos espaciales según la notación de Glazer [1]. . . . .	9
3-1. Óxidos precursores usados para la producción de la perovskita $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	45
4-1. Parámetros cristalográficos obtenidos con el programa SPuDS. . . . .	59
4-2. Resultados obtenidos mediante el software SPuDS. . . . .	60
4-3. Posiciones atómicas para el $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	60
4-4. Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento. . . . .	68
4-5. Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para el $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	68
4-6. Radios iónicos y atómicos para el $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	70
4-7. Enlaces y ángulos para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	71
4-8. Tamaño del cristalito según el programa GSAS para la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	73
4-9. Cálculo teórico de la composición química para el compuesto $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	75
4-10. Composición química porcentual para el compuesto $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	75
4-11. Configuración electrónica del Fe. . . . .	78
4-12. Configuración electrónica del $Fe^{+3}$ . . . . .	79
4-13. Datos de magnetización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	82
4-14. Datos de magnetización para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ en modo ZFC y FC. . . . .	85
4-15. Configuración electrónica y momento magnético efectivo para el compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	86
4-16. Datos de polarización para el compuesto $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	90
5-1. Datos de entrada para la estructura ortorrómbica del compuesto de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	97
5-2. Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para el $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	97
6-1. Constantes calculadas por la ecuación de Murnaghan para la perovskita doble de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	106
6-2. Posiciones atómicas en unidades cristalinas para la fase Pnma de la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ , después del proceso de optimización. . . . .	107

<b>6-3.</b> Comparación entre los parámetros calculados y experimentales para el grupo Pnma de la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ , después del proceso de optimización. . . . .	108
<b>6-4.</b> Momento magnético calculado para los átomos que componen la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	115
<b>6-5.</b> Contribución del momento magnético por los átomos que componen la perovskita de $LaBiFe_2O_6$ . . . . .	118

## Introducción

Con el avance de la tecnología se hace necesario crear materiales con propiedades novedosas que no se encuentran en la naturaleza, sino que se derivan de la mezcla y composición de diferentes compuestos en un mismo material [1]. Este tipo de propiedades multifuncionales se encuentra en los materiales tipo perovskita, debido a que estas poseen diversas estructuras cristalinas, que hacen que contengan propiedades físicas y químicas muy interesantes utilizadas en la industria, con aplicaciones como fotosensores, condensadores, semiconductores y en la actualidad, en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos usados en celdas solares, que ayudan a tener una mejor eficiencia reduciendo los costos en comparación con las celdas de Silicio. También las encontramos en piezoeléctricos que ayudan a convertir débiles señales de presión en señales eléctricas y viceversa, como los utilizados en sensores para obtener energía de la lluvia (Concurso FUJITSU 2011 ecoPad) por mencionar algunos.

En los últimos años el estudio de los materiales denominados perovskitas, se ha incrementado notablemente tanto teórica como experimentalmente. Es así que a partir del análisis estructural y electrónico se puede saber si el material corresponde a un aislante, conductor, semi-metal o superconductor. Si por el contrario se hace énfasis en sus ordenamientos magnéticos se puede clasificar como ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético o diamagnético y si además se estudian sus desplazamientos atómicos podemos encontrar ferróicos o tener muchas de estas propiedades simultáneas, permitiendo combinarse nuevamente y generar propiedades de multiferrocidad [2]. Estos materiales multiferroicos presentan simultáneamente ordenamientos ferromagnéticos, ferroeléctrico y ferroelástico, es decir que presentan órdenes de magnetización, deformación y polarización espontánea en una misma fase, que pueden ser reorientadas por un campo eléctrico, un campo magnético y un estrés aplicado respectivamente [3]. Los materiales magnetoeléctricos son un subsistema de los multiferróicos o también llamados ferroelectromagnetos en los cuales se puede encontrar acoplamiento entre las propiedades magnéticas y dieléctricas a través de una polarización eléctrica inducida por un campo magnético y viceversa, es decir, una magnetización resultante de la aplicación

de un campo eléctrico.

Un estudio interesante es el realizado a materiales tipo perovskita doble  $A_2BB'O_6$  ya que además de las propiedades mencionadas anteriormente podría evidenciar dependiendo de los átomos que ocupan los sitios A, B y B' otras tantas aplicaciones. Para ello es necesario el análisis detallado de su estructura, el cual implica conocer las posibles deformaciones e inclinaciones de los octaedros que la conforman, así como la ubicación de los cationes, aniones y la estructura electrónica que hacen que estos materiales presenten propiedades de multiferrocidad mencionadas anteriormente.

Algunos materiales interesantes por fabricar y analizar son las perovskitas dobles a base de Bismuto, ya que además de poseer propiedades magnéticas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, contribuyen en la disminución de la contaminación ambiental ya que no son tóxicos, como sucede con la mayoría de los piezoeléctricos que contienen un alto porcentaje de plomo que en grandes cantidades y frecuencia de exposición deterioran la salud de los seres humanos.

Por otro lado las tierras raras ofrecen propiedades magnéticas interesantes en los compuestos tipo perovskita, ya que la presencia de orbitales f desapareados introducen respuestas magnéticas exóticas. Otra de las ventajas que poseen estos materiales, es su método de sinterización por reacción de estado sólido que no requiere de altas presiones ni altas temperaturas.

Debido al tipo de aplicaciones mencionadas párrafos atrás, es que se genera el interés en la elaboración de este trabajo de investigación, basados en las propiedades tanto físicas como químicas de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ , para explorar sus propiedades eléctricas y magnéticas que hasta ahora no han sido reportadas en la literatura, y de acuerdo a los resultados obtenidos, buscar una posible aplicación a nivel tecnológico e industrial.

En el capítulo dos de esta tesis se realiza una descripción detallada de los conceptos de perovskitas desde las simples hasta las dobles, junto con sus propiedades. Como este trabajo tiene un componente teórico, se incluye en este capítulo la teoría fundamental de la densidad funcional de estados DFT. En el capítulo tres se mencionan y explican las técnicas utilizadas para la sinterización y análisis de las propiedades químicas y físicas de material. Posteriormente en el capítulo cuatro se realiza un análisis detallado del compuesto obtenido a partir de la estructura y propiedades del material, indicando el tipo de fase obtenida, parámetros de red, comportamiento magnético y eléctrico.

En el capítulo cinco se realiza una descripción del software Wien2k, utilizado como herramienta para comprobar teóricamente las propiedades y características obtenidas del compuesto, el cual utiliza la teoría DFT para calcular la estructura de bandas y así generar las gráficas de bandas y densidad de estados, que permitirán realizar la comparación y análisis

de las propiedades obtenidas experimentalmente.

En el capítulo seis se realizará el análisis de los cálculos obtenidos con DFT para el compuesto y finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones obtenidas con el desarrollo de la investigación.

## Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  y analizar la estructura cristalina junto con sus propiedades eléctricas.

### Objetivos Específicos

- Obtener experimentalmente la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ , mediante la técnica de reacción de estado sólido.
- Caracterizar y analizar la estructura cristalina de la perovskita doble  $LaBiFe_2O_6$  a través de DRX y método Rietveld.
- Determinar la estructura electrónica y de bandas de la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ , por medio de cálculos con DFT.
- Correlacionar los resultados experimentales con los teóricos.

## Marco Teórico

### 2.1. Perovskitas

La perovskita es un material perteneciente a la familia del Titanato de Calcio ( $CaTiO_3$ ), y clasificada como cerámica sólida, que al combinarse con otros elementos metálicos o no metálicos genera diferentes tipos de estructuras, que van desde las simples, como la cúbica hasta las complejas, como la hexagonal por nombrar algunas.

En su forma ideal, las perovskitas simples son descritas por la fórmula química  $ABX_3$ , compuesta por tres elementos químicos diferentes (A,B,X) presentes en proporción 1:1:3; donde A y B son los cationes y X los aniones.

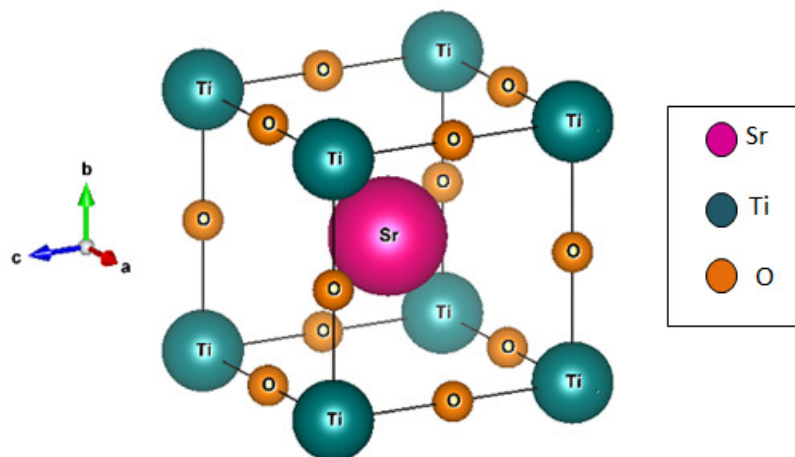


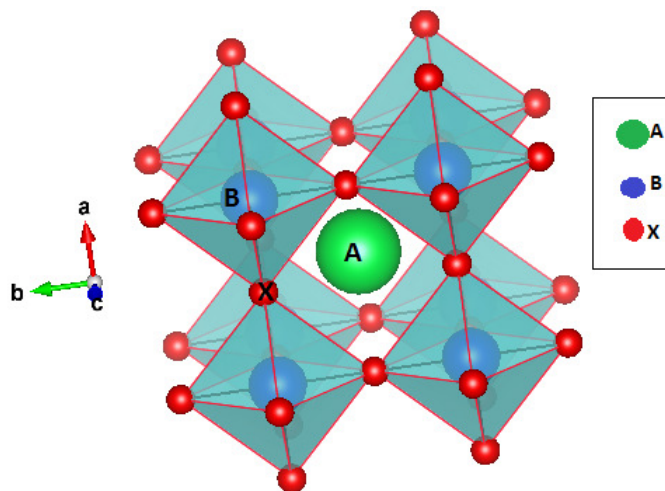
Figura 2-1.: Estructura tipo perovskita ideal  $ABX_3$ .



Generalmente el catión A es el que mayor radio atómico tiene en este tipo de estructuras y se encuentra localizado en el centro de la celda cúbica. El catión B, ocupa los 8 vértices de la celda cúbica, y el anión X, se encuentran en el centro de las aristas de la misma celda.

Las perovskitas pueden ser modificadas a través de la combinación de elementos, por ejemplo para ocupar la posición del catión A se pueden utilizar elementos químicos como el Ba, K, Sr, Ca o en general metales pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras. Para la posición del catión B, se usan los elementos de la tabla periódica correspondientes a los metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo entre otros. Las posiciones de los aniones X pueden ser ocupadas por los halógenos como el F, Cl, Br y O, siendo este último el más utilizado.

Otra condición que debe cumplir las perovskitas, es la neutralidad (la suma de las valencias de los cationes A y B es igual a la carga de los oxígenos), por ejemplo:  $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$ ,  $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$  o  $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$  generándose una adecuada distribución de la carga [3].



**Figura 2-2.:** Estructura tipo perovskita ideal  $ABX_3$ , con octaedros.

En general, no todas las perovskitas tienen la forma y composición ideal, existen ocasiones en donde el catión A es demasiado pequeño comparado con los cationes B, que se encuentran en los vértices del cubo, esto provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B. Para representar esta condición se realiza una estructura a partir de un cúmulo de poliedros [4]. De esta manera, el catión A ahora se encuentra rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro (ver figura 2-2). Este catión B define el vértice de los cubos vecinos, que está fuertemente ligado a los seis aniones que lo rodean.

Aunque generalmente los cationes B permanecen en el centro de los octaedros, existen cationes que se desplazan, lo cual produce cristales polarizados eléctricamente <sup>1</sup>.

### 2.1.1. Perovskitas dobles

Cuando se considera la sustitución catiónica en la estructura de la perovskita simple  $ABX_3$ , el número de estructuras se incrementa notablemente, originando perovskitas más complejas. Si la sustitución tiene lugar en un sitio cristalográfico  $A(BB')O_3$  o  $(AA')BO_3$  donde  $AA'$  y  $BB'$  son cationes diferentes se denomina perovskita doble.

Las perovskitas dobles con fórmula general  $A_2BB'X_6$ , poseen una estructura muy similar a las perovskitas simples, con la gran diferencia que el sitio catiónico B es compartido por dos cationes B y B' en proporción 1:1. Generalmente en este tipo de estructuras, los cationes se ordenan alternativamente en las tres direcciones del espacio [5], ocasionando junto con las distorsiones de las que se ampliará el tema en párrafos posteriores, propiedades físicas que las hacen interesantes para su estudio.

### 2.1.2. Distorsiones de las perovskitas

Teniendo en cuenta los parámetros que caracterizan una perovskita y sabiendo que aparte del parámetro de red no hay más parámetros variables en la estructura tipo perovskita ideal, se puede establecer que la mayoría de las perovskitas son distorsionadas [6]. Para cuantificar la distorsión de los poliedros se define el parámetro  $\Delta_d$ :

$$\Delta_d = \frac{1}{n} \sum \left( \frac{d_i - d}{d} \right)^2 \cdot 10^3 \quad (2-1)$$

en donde  $d_i$  y  $d$  son las distancias de enlace individual y media respectivamente y  $n$  es el número total de distancias de enlaces presentes. Es importante tener en cuenta que la distorsión de los octaedros también afecta a los ángulos entre X-B-X; por esta razón podemos cuantificar la varianza de estos ángulos a través de la siguiente expresión:

$$\delta = \sum \left( \frac{(\theta_i - 90^\circ)^2}{n - 1} \right) \quad (2-2)$$

donde  $\theta_i$  es el ángulo entre X-B-X. Cuando la perovskita está sin distorsionar este ángulo es igual a  $90^\circ$ , y cuando se distorsiona, normalmente se desvía entre  $0^\circ$  y  $2^\circ$ , llegando a alcanzar valores hasta de  $4^\circ$  en perovskitas muy distorsionadas [7].

En el estudio de estas estructuras se han identificado diferentes tipos de distorsiones, entre las cuales tenemos:

<sup>1</sup>La polarización eléctrica, es referida al desplazamiento de la carga asociada a cada ión, haciendo que en la celda unidad un extremo se cargue positivamente y el otro negativamente [4].

- 1) Distorsiones causadas por los giros relativos entre los octaedros.
- 2) Distorsiones debido a desplazamientos del catión B dentro del octaedro.

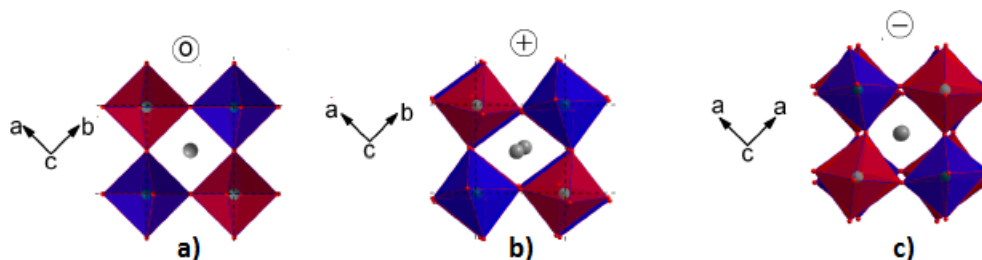
### 2.1.2.1 Distorsiones por giros de los octaedros

La distorsión por giros de los octaedros o también llamada “tilting” es una de las distorsiones más comunes en las estructuras tipo perovskita. Esta se da, cuando el tamaño del catión A es demasiado pequeño para ocupar el centro de un entorno cubo-octaédrico, que se encuentra dentro de una red de octaedros  $BX_6$ . Para poder acomodar el tamaño de los cationes, los octaedros se inclinan en torno a los ejes de la celdilla pseudocúbica, con lo cual se mejora el empaquetamiento y se disminuye la energía del cristal [7].

Estas distorsiones no solo causan un efecto en la estructura cristalina, sino que influye en las propiedades físicas de la misma. De esta manera pueden verse afectadas las interacciones magnéticas, la conductividad eléctrica y otras propiedades eléctricas. La notación usada para indicar la inclinación de los octaedros en las estructuras tipo perovskita fue realizada por Glazer, la cual explicaremos a continuación.

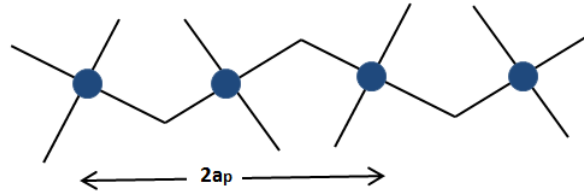
#### 2.1.2.1.2 Notación de Glazer

Esta notación, consiste en describir los sistemas a base de las rotaciones de los octaedros sobre los tres ejes cartesianos, que coinciden con los ejes de la celda cúbica. Las rotaciones se describen utilizando dos parámetros. El primero es una letra (a,b,c) que especifica la magnitud relativa de la rotación a lo largo de las direcciones [100], [010] y [001], y el segundo es un superíndice, que muestra el sentido relativo de la rotación de los octaedros, con respecto a sus vecinos. Si el superíndice es cero, indica ausencia de giros, si es +, indica rotación en el mismo sentido de los octaedros (en fase) y producen reflexiones de Bragg en la red recíproca, correspondiente a las posiciones centradas. Si es -, indica rotación en sentido opuesto entre los octaedros vecinos (desfase) y ocurren reflexiones en todos los puntos centrados en la cara [8].



**Figura 2-3.:** Inclinación de los octaedros en perovskitas. a) Ausencia de giros  $a^0b^0c^0$ , b) Inclinación en fase  $a^+b^+c^+$  c) Inclinación en desfase  $a^+a^-c^+$  [5].

Una de las consecuencias más importantes de los giros de los octaedros es que los parámetros de red se doblan. (Ver figura 2-4) . Esto sucede porque el enlace que existe entre el catión B con el anión X, hace que los octaedros se inclinen en dirección opuesta a la del octaedro vecino.



**Figura 2-4.:** Diagrama esquemático de la inclinación de octaedros sobre un eje normal al plano del papel. Los círculos azules corresponden a los cationes B.

Denotando a los ángulos de giro (estos ángulos son diferentes a los ángulos de la celda unidad) a lo largo de las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$  y  $[001]$  por  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente, las nuevas longitudes axiales pseudocúbicas se expresan como [8]:

$$a_p = a_0 \cos\beta \cos\gamma; \quad b_p = a_0 \cos\alpha \cos\gamma; \quad c_p = a_0 \cos\alpha \cos\beta \quad (2-3)$$

donde  $a_p$ ,  $a_b$  y  $a_c$  son las longitudes de la subcelda pseudocúbica y  $a_0$  es la distancia anión-anión del centro del octaedro.

Si ordenamos las ecuaciones anteriores se puede obtener

$$\frac{a_p}{b_p} = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}; \quad \frac{b_p}{c_p} = \frac{\cos\gamma}{\cos\beta}; \quad \frac{c_p}{a_p} = \frac{\cos\alpha}{\cos\gamma} \quad (2-4)$$

De lo cual concluimos que la igualdad de dos ángulos de giro supone la igualdad de dos parámetros de celda [8].

Existen algunas reglas generales que ayudan a correlacionar los sistemas de los giros con los parámetros de celda relativos

- $a^+a^+a^+$ . Indica que los tres ejes tienen inclinación igual, es decir  $a_p = b_p = c_p$ . Generalmente este tipo de notación se usa en estructuras cúbicas. El superíndice indica que los octaedros están en fase.
- $a^-a^-a^-$ . Indica que los tres ejes tienen igual magnitud, los octaedros están inclinados entre sí y se encuentran en desfase (sistema romboédrico).

- $a^0a^0a^0$ . En este caso los ejes tienen igual magnitud pero no hay inclinación a lo largo del eje.
- $a^-b^+c^+$ . Indica tres ejes de diferente magnitud normal el uno al otro,  $a_p \neq b_p \neq c_p$ .
- $a^-a^-c^+$ . Tiene dos ejes de igual longitud  $a_p = b_p$  inclinados entre sí y ambos normales a  $c_p$ .

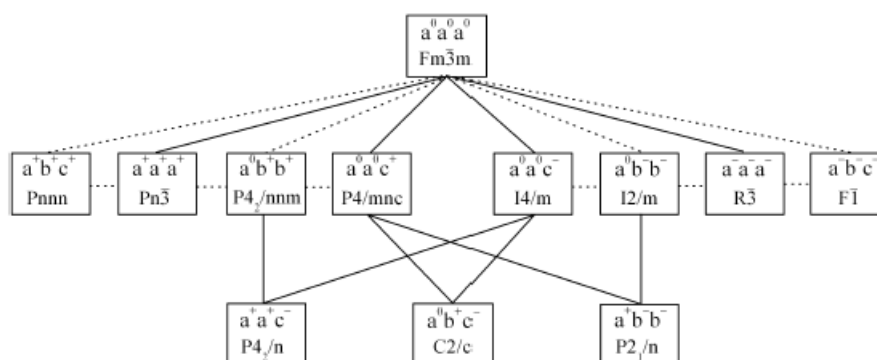
En general cualquier (2+) o (+)(-) indica que cualquiera de los ejes es normal al otro, si por el contrario aparecen 2(-) indica que los ejes están inclinados entre sí.

Glazer encontró 23 tipos de posibles inclinaciones de los octaedros y mediante inspecciones de la estructura, asignó un grupo espacial a cada uno, encontrando así subgrupos espaciales diferentes según se muestra en la siguiente tabla.

$N^\circ$	Sistema Glazer	Grupos espaciales	$N^\circ$	Sistema Glazer	Grupos espaciales
3 - inclinaciones					
1	$a^+b^+c^+$	Immm(71)	8	$a^+b^-c^-$	P2 <sub>1</sub> /m (11)
2	$a^+b^+b^+$	Immm(71)	9	$a^+a^-c^-$	P2 <sub>1</sub> /m (11)
3	$a^+a^+a^+$	Im-3 (204)	10	$a^+b^-b^-$	Pnma (62)
4	$a^+b^-c^-$	Pmmn (59)	11	$a^+a^-a^-$	Pnma (62)
5	$a^+a^-c^-$	P4 <sub>2</sub> /nmc (137)	12	$a^-b^-c^-$	F-1 (2)
6	$a^+b^+b^-$	Pmmn (59)	13	$a^-b^-b^-$	I <sub>2</sub> /a (15)
7	$a^+a^+a^-$	P4 <sub>2</sub> /nmc (137)	14	$a^-a^-a^-$	R-3c (167)
2 - inclinaciones					
15	$a^0b^+c^+$	Immm (70)	18	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)
16	$a^0b^+b^+$	I4/mmm (139)	19	$a^0b^-c^-$	I2/m (12)
17	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)	20	$a^0b^-b^-$	Imma (74)
1 - inclinación					
21	$a^0a^0c^+$	P4/mbm (127)	22	$a^0a^0c^-$	I4/mcm (140)
0 - inclinaciones					
23	$a^0a^0a^0$	Pm-3m (221)			

**Tabla 2-1.:** Grupos espaciales según la notación de Glazer [1].

A partir de la clasificación de Glazer, Woodward crea un esquema para el caso de las perovskitas dobles tipo  $A_2BB'X_6$ , generalizando así las posibles 23 inclinaciones y encontrando 12 grupos espaciales que describen las distorsiones para las estructuras dobles tipo perovskita. La figura (2-5) muestra las posibles transiciones de fase debido a las inclinaciones de los octaedros.



**Figura 2-5.:** Esquema de los 12 subgrupos encontrados para posibles modificaciones de las perovskitas dobles. Para cada modificación se muestra el posible grupo espacial. La línea discontinua representa la transición de fase a primer orden, la línea continua la transición a segundo orden [9].

### 2.1.2.2 Distorsiones por desplazamientos catiónicos

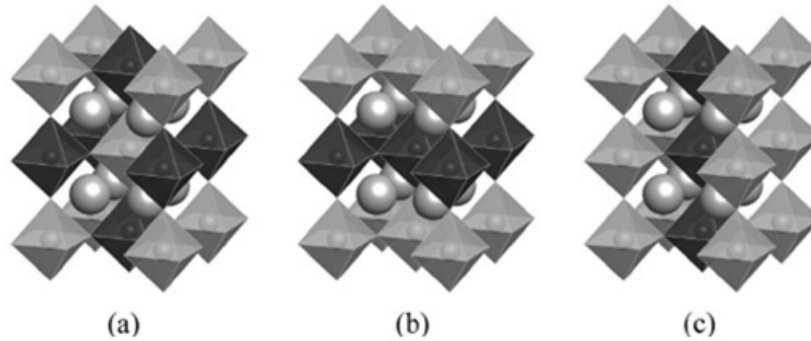
Las distorsiones por desplazamiento catiónico son generalmente debidas a enlaces covalentes débiles presentes o a pares de electrones sin compartir. Generalmente los cambios estructurales de este tipo de distorsiones surgen como resultado de las interacciones entre estados no degenerados del estado fundamental y estados de baja energía de estados excitados. Esto indica que el gap entre el estado ocupado de mayor energía y el de menor energía es pequeño, permitiendo una distorsión por simetría, la cual da lugar a la combinación de estados [7].

### 2.1.3. Ordenamiento catiónico

La forma en que se ordena la estructura, depende de la diferencia del radio iónico, de los estados de oxidación y de la energía de ionización de los cationes B y B'.

Los cationes pueden ordenarse en tres formas diferentes (ver figura 2-6). En la mayoría de los casos el ordenamiento de los cationes en las tres dimensiones crea una estructura tipo sal-gema, mineral con estructura  $K_2NaAlF_6$ , como se muestra en la figura (2-6 a). En otras ocasiones los cationes B y B' pueden formar un orden de capas donde se alterna solo una dirección, (ver figura 2-6 b); o se pueden encontrar los cationes B y B' alternados en dos direcciones, generando un ordenamiento en forma de columna, ( ver figura 2-6 c) [10].

El orden catiónico en las posiciones A y/o B también modifica la simetría del grupo espacial. Para que se establezca un orden catiónico, la diferencia de tamaño de los cationes debe ser al menos de  $0,1 \text{ \AA}$  y tener una diferencia de carga mayor a 2.



**Figura 2-6.:** Diferentes ordenamientos encontrados en la perovskita doble  $A_2BB'X_6$  de acuerdo al sitio cationico B. a) Ordenamiento rock-salt, b) Ordenamiento laminar y c) Ordenamiento por columnas [5].

#### 2.1.4. Factor de tolerancia

Como se mencionó anteriormente, las perovskitas son distorsionadas debido a varias modificaciones en su estructura. Para identificar el tipo de distorsión generada se hace uso entre otros factores, del factor de tolerancia. Este factor se relaciona con el modo de empaquetamiento de los iones dentro de la celda perovskita. Goldschmit lo definió como la variable a tener en cuenta para los límites del tamaño de los cationes que permite formar la fase tipo perovskita [7].

Este factor está determinado, por la relación entre los radios atómicos de los cationes y un factor de  $\sqrt{2}$ . Para perovskitas simples se define como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-5)$$

donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios atómicos de los cationes A y B respectivamente y  $r_O$  es el radio atómico del anión O.

Para perovskitas dobles  $AA'BB'O_6$ , se define como:

$$t = \frac{\frac{r_A - r_{A'}}{2} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2}\right) + r_O} \quad (2-6)$$

donde  $r_A$ ,  $r_{A'}$ ,  $r_B$  y  $r_{B'}$  son los radios atómicos de los cationes A, A', B y B' respectivamente y  $r_O$  es el radio atómico del anión O.

De este modo tenemos que para:

- $t = 1$ , se tendrá perovskita cúbica ideal con parámetro de red  $a_0$ .
- $t > 1$ , estructuras distorsionadas generalmente hexagonales. Los cationes A tienen mayor tamaño que los cationes B.
- $t < 1$ , estructuras distorsionadas ortorrómbicas y tetragonales, su simetría es baja y generalmente pertenecen al grupo espacial  $Pnma(N^\circ 62)$  y sistema  $a^+b^-b^-$ .

## 2.2. Propiedades de los materiales

Actualmente utilizamos distintos objetos y herramientas que se encuentran hechos de distintos materiales con diversas propiedades, que depende de la estructura y composición de los mismos, así como de la energía de enlace, disposición atómica y empaquetamiento de átomos en cada sólido.

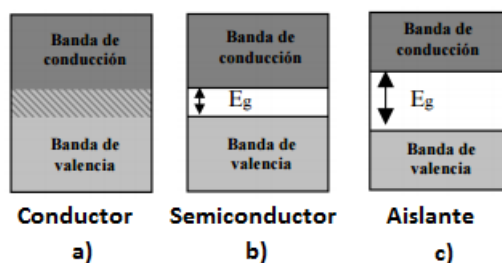
Estas propiedades se clasifican en:

- Propiedades eléctricas: basadas en cómo reacciona un material ante un campo eléctrico.
- Propiedades magnéticas: basadas en el comportamiento de un material en presencia de un campo magnético.
- Propiedades térmicas: basadas en la reacción de un material durante cambios de temperatura.
- Propiedades ópticas: basadas en el comportamiento de los materiales en presencia de ondas luminosas.
- Propiedades mecánicas: basadas en el comportamiento ante un fenómeno externo.

### 2.2.1. Propiedades Eléctricas

La forma como responde un material a la aplicación de fuerzas y campos eléctricos depende de cómo se hallan dispuestos sus átomos, sus enlaces y especialmente como pueden moverse sus electrones. Entre los materiales se destacan cuatro propiedades eléctricas: la conductividad, la superconductividad, la polarización y la piezoelectricidad.





**Figura 2-7.:** Materiales conductores, semiconductores y aislantes de acuerdo a la teoría de bandas.

### Materiales conductores

Los materiales conductores (generalmente los metales), son aquellos cuya estructura electrónica les permite conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o a temperatura ambiente. Su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí, a tal punto que en algunos casos estas bandas se encuentran superpuestas (ver figura 2-7 a). Los electrones de valencia en un átomo, son los que se encuentran en el nivel energético más externo y ellos permiten los enlaces entre los átomos de los compuestos o entre los átomos del mismo tipo en una molécula o en un cristal. Por otra parte los electrones de conducción son los que se han movido a niveles energéticos vacíos, lo que da lugar a su mayor movilidad y eventualmente da origen a las corrientes eléctricas.

### Aislantes o dieléctricos

Los materiales aislantes se caracterizan por tener una resistencia tan alta, que no es posible la conducción eléctrica a través de ellos. Generalmente en este tipo de materiales los electrones están fuertemente ligados al núcleo y por lo tanto son incapaces de trasladarse por el interior del átomo, es decir no existen electrones de conducción. El gap de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy grande aproximadamente de 10 eV (ver figura 2-7 c) [11].

### Semiconductores

Un semiconductor es un elemento que de acuerdo a determinados factores, actúa como aislante o conductor. Estos semiconductores pueden ser clasificados como intrínsecos o extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos o puros, son cristales que a través de enlaces covalentes entre los átomos, desarrollan una estructura de tipo tetraédrico. A temperatura ambiente, estos cristales tienen electrones que absorben la energía que necesitan para pasar a la banda de conducción, quedando un hueco de electrón en la banda de valencia. Los semiconductores extrínsecos son semiconductores intrínsecos a los que les agregan impurezas para lograr su

dopaje, el cual conlleva a modificar las propiedades eléctricas del semiconductor [12].

En este tipo de materiales la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción no es muy grande, alrededor de 1 eV y los electrones pueden pasar a esta última al recibir la energía suficiente (ver figura 2-7 b).

Los elementos semiconductores más usados, sobre todo en la industria son por ejemplo el silicio, germanio y el selenio.

### 2.2.2. Polarización

La polarización en la materia se da por el desplazamiento relativo de la carga a escala atómica dependiendo de los enlaces de los átomos del compuesto. En el electromagnetismo, la polarización ( $\mathbf{P}$ ) se define como el momento dipolar por unidad de volumen, considerando el promedio sobre todo el volumen de una celda cristalina [11].

El vector de polarización se define como:

$$\mathbf{P} = \sum q_n \mathbf{r}_n \quad (2-7)$$

siendo  $\mathbf{r}_n$  el vector de posición de la carga  $q_n$ .

En un dieléctrico la polarización  $\mathbf{P}$  es causada por la interacción de las cargas ligadas que se orientan al interactuar el campo eléctrico, creando una distribución nueva de carga. El campo eléctrico polariza los átomos o moléculas dando lugar a dipolos (átomos polarizados) cada uno con momento dipolar  $\mathbf{p}$  expresado como

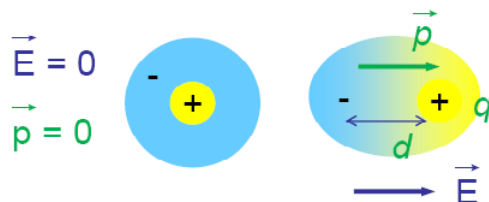
$$\mathbf{p} = q \times d \quad (2-8)$$

donde  $q$  corresponde a la carga que interactúan entre sí y  $d$  la distancia que las separa (ver figura 2-8).

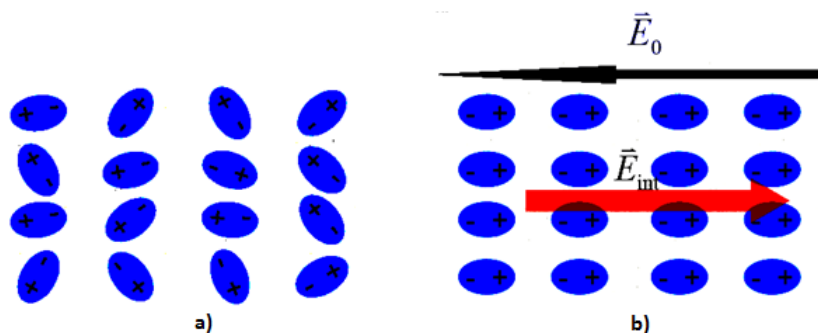
Por otro lado, con la aplicación de un campo eléctrico, cada dipolo tiende a orientarse en la dirección de este campo, ya que corresponde a la dirección en que su energía es mínima (ver figura 2-9).

Aplicando el principio de superposición, el campo en el material  $\mathbf{E}_{int}$ , está dado como

$$\mathbf{E}_{int} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{ind} \quad (2-9)$$



**Figura 2-8.:** Esquema de polarización en un átomo.



**Figura 2-9.:** Polarización en un material a través de un campo eléctrico aplicado.

donde  $\mathbf{E}_0$  es el campo aplicado y  $\mathbf{E}_{ind}$  es el campo inducido por la polarización. Si se conoce el campo aplicado y la constante de permeabilidad ( $\epsilon$ ) del material, el campo aplicado se puede calcular también a través de la expresión

$$\mathbf{E}_{int} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{ind} = \frac{\mathbf{E}_0}{\epsilon_r} \quad (2-10)$$

donde  $\epsilon_r$  se define como

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2-11)$$

En general su valor siempre es mayor que 1, ya que para el caso de los dieléctricos estos hacen que el campo eléctrico en su interior sea menor que el aplicado.

Otros de los valores importantes que se pueden obtener conocida la susceptibilidad ( $\chi$ ) del material es su momento dipolar total dado por la expresión:

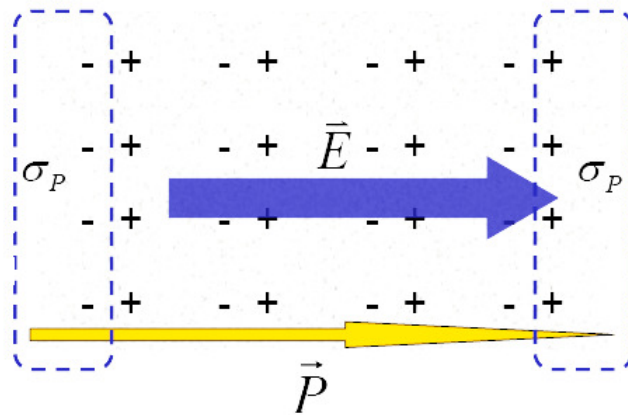
$$\mathbf{P} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2-12)$$

donde  $\chi_e$  corresponde a la susceptibilidad del material,  $\epsilon_0$  es la permeabilidad eléctrica en el vacío y  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico aplicado.

También es posible calcular la densidad de carga superficial del material a través de la expresión

$$\sigma_P = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} \quad (2-13)$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario a la superficie (ver figura 2-10).



**Figura 2-10.:** Esquema de la densidad de carga superficial en un dieléctrico.

El desplazamiento eléctrico está dado como

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E} \quad (2-14)$$

Este desplazamiento sólo depende de las cargas libres.

### 2.2.3. Vector de polarización

El vector de polarización  $\mathbf{P}$ , permite describir todos los momentos dipolares existentes en el material. Se define como

$$\mathbf{P} = \frac{d\mathbf{p}}{dV} \quad (2-15)$$

donde  $dV$  debe ser lo suficientemente pequeño para ser considerado como un infinitesimal, pero lo suficientemente grande para poder contener un número elevado de dipolos, que permita hacer esta expresión macroscópica. De acuerdo al sistema internacional tiene unidades de  $[C/m^2]$ .

### 2.2.4. Propiedades Magnéticas

Los óxidos de tipo perovskita que contienen metales de transición pueden evidenciar una amplia gama de propiedades magnéticas que dependen, del carácter igualmente magnético, del catión o cationes metálico(s), de los electrones de orbitales d involucrados, de los enlaces metal oxígeno que varían desde iónicos y covalentes hasta metálicos, de la interacción entre la red cristalina, la carga, el espín y de los orbitales electrónicos. Por esta razón, resulta conveniente efectuar una somera revisión de las propiedades magnéticas en los medios materiales.

Los átomos de los que está compuesta la materia tienen momentos magnéticos debido al movimiento de los electrones, los cuales pueden tratarse como pequeños dipolos, que tienen un momento magnético asociado con su momento angular y su espín. Según el modelo simple, un electrón que se mueve en una órbita alrededor de un núcleo, tiene un momento magnético ( $\mathbf{m}_L$ ) proporcional a su momento angular ( $\mathbf{L}$ ) dado como

$$\mathbf{m}_L = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L} \quad (2-16)$$

donde  $e$  y  $m_e$  son la carga y masa del electrón respectivamente. <sup>2</sup>

De igual manera se presenta una contribución  $\mathbf{m}_S$  al momento magnético total ( $\mathbf{m}$ ) debida al momento angular de espín ( $\mathbf{S}$ ), dado por:

$$\mathbf{m}_S = -\frac{e}{m_e}\mathbf{S} \quad (2-17)$$

donde  $\mathbf{S} \approx 2\mathbf{L}$ .

Los átomos y las moléculas pueden o no tener un momento dipolar magnético neto, dependiendo de su simetría y de la orientación relativa de sus órbitas electrónicas [13]. Sin embargo, la presencia de un campo magnético externo distorsiona el movimiento electrónico, dando lugar a una polarización magnética o magnetización del material.

### 2.2.5. Vector de magnetización $\mathbf{M}$

El vector de magnetización ( $\mathbf{M}$ ) es una magnitud vectorial definida como el momento dipolar magnético del material por unidad de volumen

$$\mathbf{M} = -\frac{d\mathbf{m}}{dV} \quad (2-18)$$

<sup>2</sup> $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C.  $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$  kg.

Cuando se aplica un campo magnético a una muestra la magnetización está dada como:

$$\mathbf{M} = n\mathbf{m} \quad (2-19)$$

donde  $\mathbf{m}$  es el momento dipolar magnético inducido por un átomo o molécula y  $n$  el número de átomos o moléculas por unidad de volumen.

La magnetización tiene dimensiones de corriente por unidad de longitud y en el S.I se mide en [A/m].

### 2.2.6. Vector campo de magnetización $\mathbf{H}$

Las corrientes debidas a la ley de Ampere crean su propio campo magnético  $\mathbf{B}_0$ . Según el material se puede añadir o sustraer campo magnético exterior, por lo cual al determinar el campo magnético en un punto en el interior de material magnetizado este será

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_m \quad (2-20)$$

donde  $\mathbf{B}_m$  es el campo producido por la sustancia magnética. Esta contribución puede expresarse en términos del vector de magnetización como

$$\mathbf{B}_m = \mu_0\mathbf{M} \quad (2-21)$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  es la permeabilidad en el espacio vacío.

Con el fin de diferenciar la acción del campo magnético  $\mathbf{B}_0$  debido a la corriente libre con el producido por la corriente amperiana, se define un nuevo vector  $\mathbf{H}$  denominado intensidad magnética, dado como

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2-22)$$

o

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2-23)$$

donde  $\mathbf{H}$  tiene dimensiones de [A/m].

### 2.2.7. Susceptibilidad y permeabilidad magnética

En una gran clase de sustancias, específicamente paramagnéticas y diamagnéticas, el vector de magnetización  $\mathbf{M}$  es proporcional a la intensidad del campo magnético  $\mathbf{H}$ , esto lo podemos expresar como

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (2-24)$$

Donde  $\chi$  es un factor adimensional llamado susceptibilidad magnética que depende del material.

Este ayuda a clasificar los materiales así:

- Si  $\chi > 0$  en cuyo caso  $\mathbf{M}$  está en la misma dirección que  $\mathbf{H}$ , la muestra es paramagnética.
- Si  $\chi < 0$  en cuyo caso  $\mathbf{M}$  está opuesto a  $\mathbf{H}$ , la muestra es diamagnética.

Para sustancias ferromagnéticas no se cumple la función lineal entre  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{H}$ , como se explicará más adelante.

Si hacemos una sustitución de la ecuación (2-24) en (2-23) tenemos:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(\mathbf{H} + \chi\mathbf{H}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} \quad (2-25)$$

o

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (2-26)$$

Donde la constante  $\mu$  recibe el nombre de permeabilidad magnética de la sustancia, que puede interpretarse como la capacidad de una sustancia de magnetizarse y se expresa como

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2-27)$$

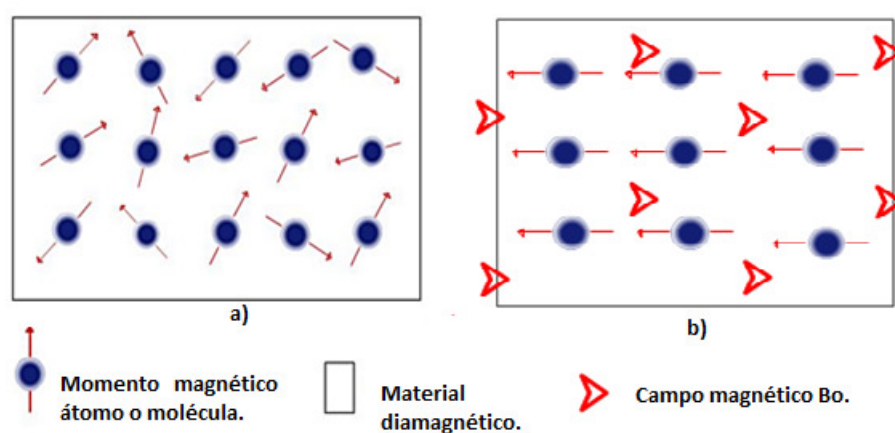
### 2.2.8. Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos se clasifican de acuerdo a la respuesta de un campo magnético externo aplicado. De esta manera podemos clasificarlos en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Hay otros materiales como las ferritas que no están clasificadas dentro de ninguno de los grupos mencionados anteriormente, aunque comparten muchas de sus características, es por eso que para esta clase de materiales se les asigna una clasificación especial, los ferrimagnéticos. En este trabajo nos centraremos en los ferromagnéticos, ya que es la propiedad que cumple el compuesto obtenido.

### 2.2.9. Diamagnetismo

El comportamiento diamagnético es observado en sistemas moleculares que contienen todos sus electrones apareados y los sistemas atómicos o iónicos que contengan los orbitales completamente llenos, es decir los espines de los electrones del último nivel se encontrarán apareados, por lo tanto el momento magnético de los espines es prácticamente nulo.

Los dipolos en presencia de un campo magnético externo son alineados en dirección contraria al campo como se observa en la figura (2-11 b).



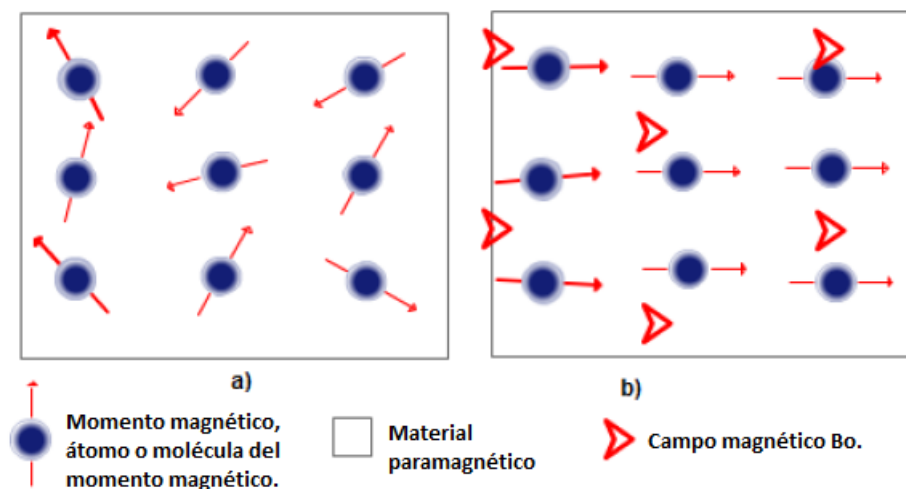
**Figura 2-11.:** Esquema de los dipolos magnéticos en un material diamagnético. a) En ausencia de campo magnético. b) En presencia de campo magnético  $B_0$ . Los dipolos se alinean en sentido contrario al campo magnético aplicado. Figura modificada de la referencia [14].

### 2.2.10. Paramagnetismo

El paramagnetismo aparece sólo cuando se aplica un campo magnético externo. En ausencia de un campo magnético externo, los dipolos magnéticos que componen el material están orientados al azar (figura 2-12 a), pero cuando se aplica un campo magnético al material, dichos dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo magnético (figura 2-12 b). Debido a la orientación de los dipolos el material posee una susceptibilidad magnética (débil) positiva del orden de  $10^{-15}$  a  $10^{-3}$  y permeabilidad mayor que 1. Esta alineación se ve afectada por la temperatura, de forma que si se calienta el material, la agitación térmica se opone al efecto del campo magnético, es decir, los momentos magnéticos tienden a desorientarse nuevamente. El proceso es reversible ya que si se elimina el campo externo aplicado, el efecto del paramagnetismo desaparece.

La suma del campo externo y el campo originado por la orientación de los momentos magnéticos genera un campo  $\mathbf{B}$  resultante.





**Figura 2-12.:** a) Momentos magnéticos al azar sin presencia del campo externo  $B_0$ , b) Momentos magnéticos al azar alineados en presencia de un campo magnético externo  $B_0$ . Figura modificada de la referencia [14].

Teniendo en cuenta la ecuación de Curie tenemos que :

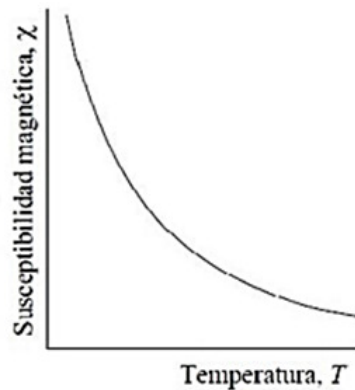
$$M = \frac{C}{T}(1 + \chi)\mathbf{H} \quad (2-28)$$

Donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética,  $C$  es la constante de Curie, específica de cada material y  $T$  es la temperatura en Kelvin.

De acuerdo a la ley de Curie podemos observar que la susceptibilidad magnética y en consecuencia, la ordenación de los dipolos del material es inversamente proporcional a la temperatura (ver figura 2-13).

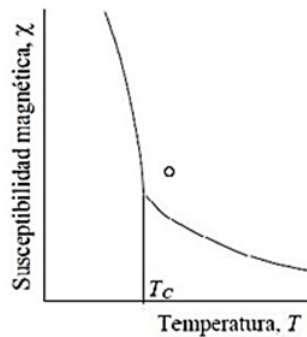
### 2.2.11. Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos, muestran una fuerza de atracción hacia el campo magnético externo aplicado, parecido al de los materiales paramagnéticos, pero con una intensidad superior. Se diferencia del paramagnetismo, ya que estos conservan una magnetización llamada remanente cuando se retira el campo magnético externo. Se conocen como materiales ferromagnéticos el Hierro, Cobalto y Níquel a temperatura ambiente.



**Figura 2-13.:** Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para materiales paramagnéticos [15].

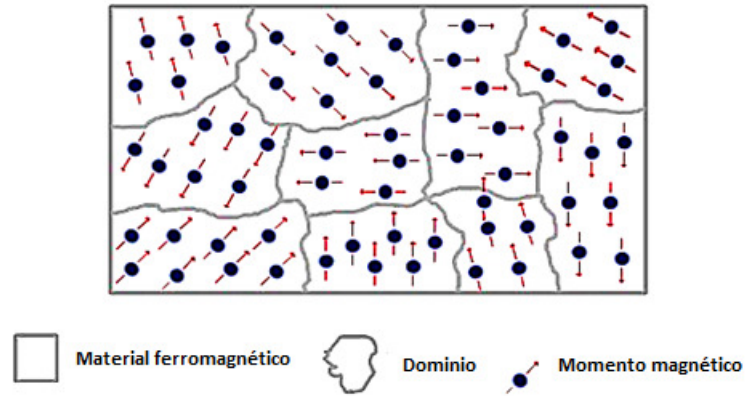
De acuerdo a la mecánica cuántica, un sistema tiende a niveles en los cuales la energía sea la más baja posible, respetando restricciones impuestas por el principio de Pauli y la incertidumbre de Heisenberg. En un sistema magnético la energía es la más baja posible cuando los momentos magnéticos de los electrones de valencia se alinean. En el caso de los elementos ferromagnéticos esto se puede dar respetando el principio de Pauli a temperatura ambiente. Si la temperatura se incrementa, llega el momento en que la agitación térmica proporciona energía al sistema y los momentos magnéticos se desalinean. Esta temperatura crítica se conoce como temperatura de Curie ( $T_c$ ). A temperaturas superiores el material se comporta como paramagnético (Ver figura 2-14).



**Figura 2-14.:** Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para materiales ferromagnéticos. Los materiales ferromagnéticos pierden sus propiedades por encima de la temperatura de Curie adquiriendo propiedades de un material paramagnético [15].

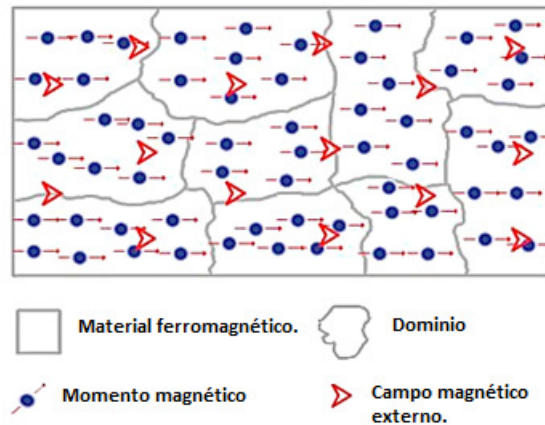
Cuando se aplica un campo externo creciente en este tipo de materiales, hay regiones llamadas dominios ferromagnéticos en donde su magnetización es completa y permanente, mientras

que en otras no se encuentra magnetizadas ( Ver figura 2-15).



**Figura 2-15.:** Representación de los dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos. Figura modificada de la referencia [16].

Con un campo magnético externo los dominios se pueden reorientar o crecer hasta formar macroscópicamente un imán (Figura 2-16). Este proceso de magnetización es irreversible, por tal motivo la susceptibilidad no es constante y varía en función del campo aplicado, (ver figura 2-14).

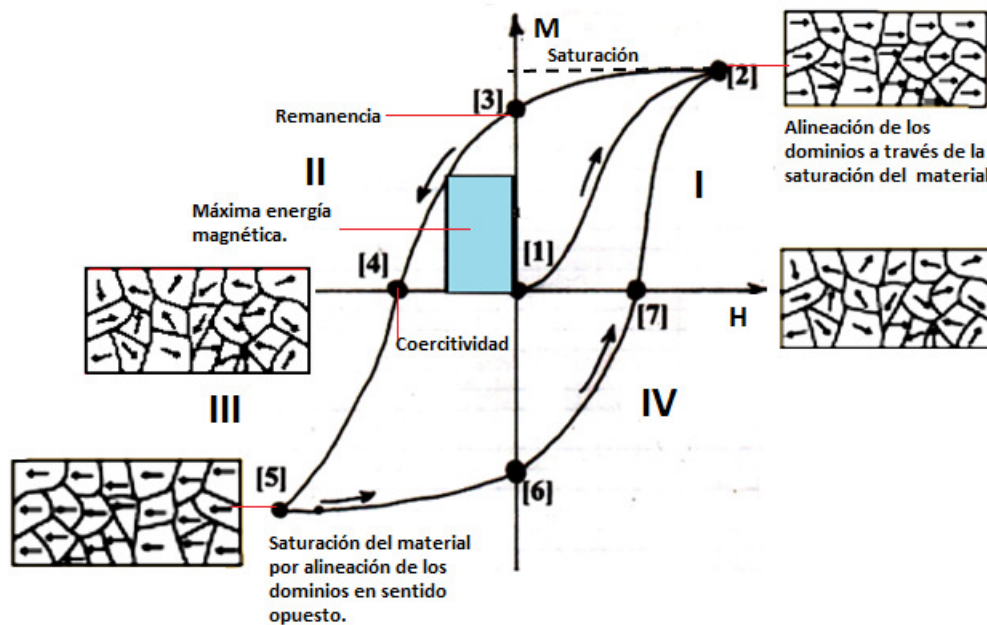


**Figura 2-16.:** Representación de los dipolos alineados paralelamente al campo externo aplicado, en cada uno de los dominios magnéticos. Figura modificada de la referencia [16].

Para poder representar este comportamiento, generalmente se hace una curva de  $\mathbf{M}$  en función de  $\mathbf{H}$  llamada la curva de Histéresis, la cual explicaremos a continuación.

## 2.2.12. Histéresis

El ciclo histéresis es una representación gráfica de los diferentes estados por los que pasa un material ferromagnético a lo largo del ciclo de trabajo. Cuando la intensidad del campo  $H$  varía entre  $\pm H$  máxima, el material ferromagnético describe dentro del plano  $B - H$  un comportamiento no reversible, tal que los valores que se obtienen al aumentar  $H$ , no coinciden con los obtenidos al disminuir a  $B$  [17].



**Figura 2-17.:** Representación del comportamiento de los materiales ferromagnéticos a través de la curva de histéresis [18].

De acuerdo a la figura (2-17) inicialmente en (1), se tiene el material con  $M=0$ . Cuando se le aplica el campo, aumenta la magnetización del material, en el sentido del campo. La curva de (1) a (2) en el cuadrante **I**, se denomina curva de primera magnetización de saturación y corresponde a todos los momentos magnéticos en su máxima alineación posible.

Al retirar poco a poco el campo desde (2) a (3), en ausencia del campo efectivo, el material queda con magnetización remanente y nos indica cuánta magnetización puede guardar el material.

Al aumentar el campo en el sentido opuesto, entre la remanencia (3) y  $M=0$ , punto (4) en el cuadrante **II**, se tiene la curva de desmagnetización. La intensidad del campo para anular  $M$  se denomina campo coercitivo o íntinseco y representa la resistencia a ser desmagnetizado el material, a su vez que permite saber la intensidad del campo necesaria para magnetizar

el material.

En el cuadrante **III** de (4) a (5), el material vuelve a ser saturado, pero en el sentido opuesto, de (5) a (6) se quita el campo y vuelve a quedar con valor remanente opuesto a (3).

Si se le aplica de nuevo un campo en el sentido original, cuadrante **IV** de (6) a (7), **M** evoluciona con histéresis hasta que en (2) se cierra el ciclo de histéresis magnética cuando el material vuelve a estar magnéticamente saturado [17].

### **Materiales magnéticos blandos**

Esta clase de materiales se caracterizan por presentar curvas de histéresis de apariencia estrecha, con bajos campos coercitivos y alta saturación, teniendo por tanto altas permeabilidades magnéticas  $\mu$  (Figura **2-18** b). Esto se debe a la presencia de pocas imperfecciones y defectos, que no generan obstáculos al movimiento de paredes de los dominios magnéticos o al giro de la imanación dentro de un dominio.

El uso de este tipo de materiales está centrado en electroimanes, núcleos de transformadores, motores generados, equipos de comunicación de alta sensibilidad entre otros, los cuales necesitan de un campo magnético muy grande con una corriente determinada. Como la histéresis disipa energía, los materiales que se utilizan en estas aplicaciones deben tener un ciclo histéresis tan estrecho como sea posible. Por el contrario en los imanes permanentes el ciclo histéresis debe ser amplio, con una magnetización de campo cero y de campo inverso intensa para poder desmagnetizar.

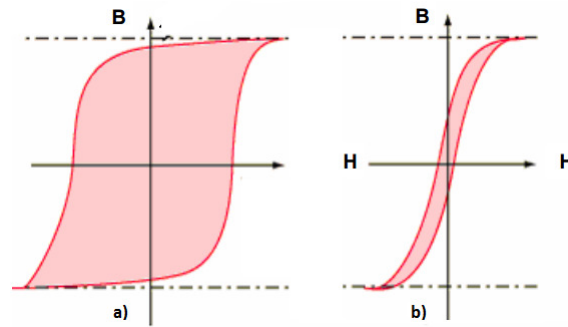
### **Materiales magnéticos duros**

Se caracterizan por una alta fuerza coercitiva  $H_c$ , y una inducción magnética remanente  $B_r$ . De este modo, los ciclos de histéresis de estos materiales son anchos y altos (Ver figura **2-18** a). El campo magnético de estos materiales es lo suficientemente fuerte como para orientar sus dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado.

En cuanto a la energía aplicada, una parte de ella es transformada en energía potencial que se almacena en el imán permanente producido. Un imán permanente por lo tanto se encuentra en un estado de energía relativamente alto, comparado con un imán que no está imanado.

Para comparar las fuerzas de los imanes permanentes se analiza el cuadrante **II** de la curva de histéresis (ver figura **2-17** recuadro azul ) y a partir de ello se calcula el producto energético máximo (**B H**). Este producto da el valor de la energía potencial magnética de un material magnetico duro por unidad de volumen; teóricamente no puede superar el valor de  $\mu_0 M_s^2/2$ .

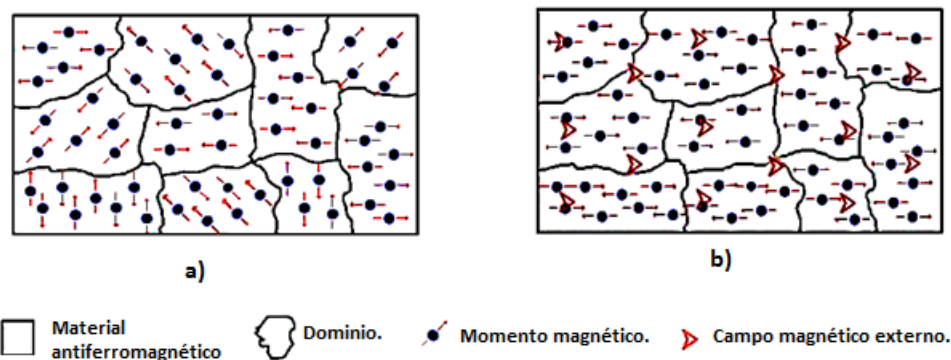
Para maximizar el producto energético máximo se debe trabajar con materiales de alta saturación.



**Figura 2-18.:** Representación del comportamiento de los materiales blandos y duros. a) Materiales magnéticos duros. b) Materiales magnéticos blandos. El ciclo histéresis estrecho implica una pequeña cantidad de energía disipada invirtiendo repetidamente la magnetización [18].

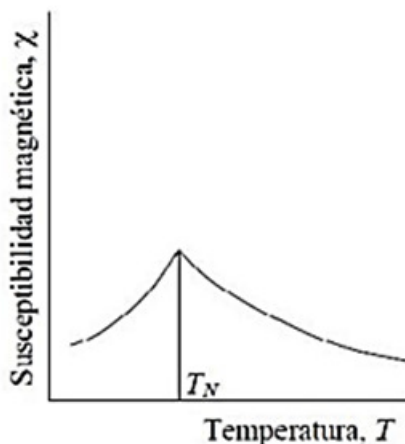
### 2.2.13. Antiferromagnetismo

De la misma manera que los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos se encuentran divididos en dominios magnéticos (ver figura 2-19). En su estado natural, los momentos magnéticos de los átomos adyacentes son opuestos, lo cual implica que su momento magnético neto sea nulo. Este estado hace difícil que el material se magnetice, sin embargo adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor a 1, es decir, que su interacción antiferromagnética hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándose si tienen el mismo valor absoluto, o reduciéndolos si son distintos.



**Figura 2-19.:** Representación del comportamiento de los materiales antiferromagnéticos [16].

Si el campo magnético externo es muy intenso, algunos de los momentos magnéticos se alinean paralelamente a él, aún a costa de alinearse también paralelo a sus vecinos (superando la interacción antiferromagnética).

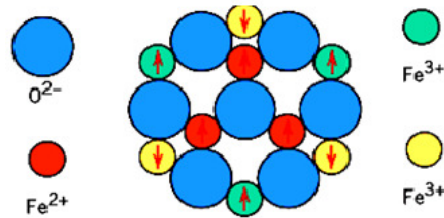


**Figura 2-20.:** Relación entre la susceptibilidad magnética y la temperatura de los materiales antiferromagnéticos. El pico representa la temperatura de Néel [15].

Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama temperatura de Néel ( $T_N$ ) (ver figura 2-20). Por encima de esta temperatura los compuestos son típicamente paramagnéticos.

#### 2.2.14. Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo es un fenómeno de magnetización permanente, se caracteriza por el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos, de tal forma que no todos se encuentran alineados en la misma dirección y sentido (ver figura 2-21). Algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí. Sin embargo, estos momentos magnéticos no generan que la magnetización total sea nula, ya que poseen átomos o iones con momentos diferentes, los cuales al alinearse en forma antiparalela se produce un momento magnético neto en una dirección. Este tipo de materiales se llaman ferritas, se caracterizan por su baja conductibilidad y se usan comunmente en aplicaciones eléctricas y magnéticas como transformadores de alta frecuencia.

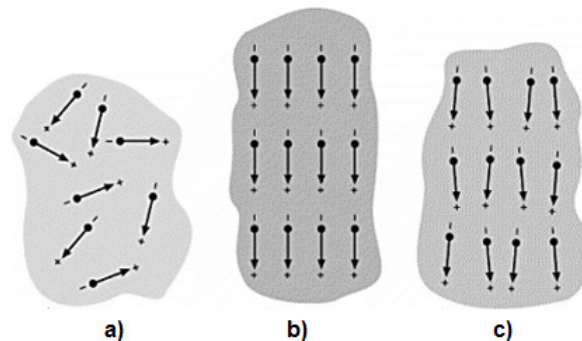


**Figura 2-21.:** Esquema del comportamiento de los materiales ferrimagnéticos. Figura modificada de la referencia [14].

### 2.2.15. Ferroelectricidad

Existen algunos materiales en donde no es posible conocer directamente a partir de mediciones de carga su manera de polarización. Esto se debe a que este tipo de materiales podrían presentar eventualmente una polarización neta igual a cero o carga neta igual a cero que es un estado de energía mínima libre. Para solucionar este tipo de inconvenientes, es necesario aplicar campos eléctricos externos, generando de esta manera en el material dipolos eléctricos que se alinean en la dirección del campo aplicado, pero cuando este campo deja de aplicarse, no todos los dipolos vuelven a su estado de mínima energía sino que muchos quedan en la misma dirección del campo aplicado, a esta propiedad se le conoce como ferroelectricidad.

Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización neta sin tener un campo eléctrico externo aplicado, y por eso estos materiales pueden retener información digital sin fuentes externas, por lo que su aplicación más importante es en memorias móviles tipo USB. [19]. Ejemplo de este material es el Titanato de Bario ( $BaTiO_3$ ) por mencionar alguno.



**Figura 2-22.:** Esquema del comportamiento de los materiales ferroeléctricos. a) Estructura de dominios antes del proceso de polarización. b) Durante el proceso de polarización y c) Después del mismo, con una polarización uniaxial. Figura modificada de la referencia [14].



## 2.3. Teoría del funcional densidad (DFT)

Esta teoría aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional, que permite dar solución a la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado respecto a la densidad electrónica. Este método es uno de los más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia.

La ecuación de Schrödinger, permite describir de forma exacta el comportamiento de sistemas muy pequeños, pero su capacidad de predicción es limitada, ya que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente y aún más analíticamente.

Una función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. La teoría DFT reformula el problema, siendo posible obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental a través del funcional de la densidad electrónica en cambio de la función de onda, lo cual es una gran ventaja para el cálculo, ya que la densidad es una magnitud mucho más simple para realizar los cálculos numéricos que la función de onda [20].

En principio, la teoría DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista, con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y de la aproximación de Born-Oppenheimer, luego la teoría fue extendida al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo y del dominio relativista, permitiendo calcular estados excitados.

### 2.3.1. Teoría cuántica de muchos cuerpos

Uno de los principales problemas en la teoría de muchas partículas es encontrar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger, sin embargo existen muchos métodos que se han ido desarrollando para resolver este problema a partir de aproximaciones en el hamiltoniano para que adquiera una forma más simple. Entre ellos encontramos el desarrollado por Hartree y Fock y la teoría de DFT con la aproximación Local Density approximation (LDA), donde se calculan propiedades tanto del estado base como de estados excitados y el método Local Spin Density Aproximation (LSDA + U), con el que se toman en cuenta la densidad orbital de las interacciones coulómbicas y las de intercambio, mejorando los cálculos de propiedades en los estados base y excitados, así como el momento magnético total y la densidad de estados.

### 2.3.2. Hamiltoniano Molecular

Un sólido está conformado por núcleos de átomos localizados y electrones situados dentro de una red periódica. Este sistema al tener gran variedad de átomos, debe ser resuelto como un problema de muchos cuerpos, a partir de análisis cuánticos y de la ecuación de Schrödinger del sistema, dada por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \right] - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[ 2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \quad (2-29)$$

donde  $M_i$  es la masa del núcleo en la posición  $\vec{R}_i$  y  $m_e$  es la masa del electrón en la posición  $\vec{r}_i$ .

El primer y segundo términos describen la energía cinética del núcleo y los electrones, respectivamente, los siguientes términos corresponden a la interacción coulombiana electrón-núcleo y las repulsiones electrón- electrón y núcleo- núcleo. Para poder encontrar los estados propios del sistema se debe realizar una aproximación llamada la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual estudiaremos a continuación.

### 2.3.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación analiza el movimiento relativo entre el núcleo y los electrones. Teniendo en cuenta que el núcleo es más pesado que un electrón y como consecuencia más lento, se puede asumir que éste se encuentra fijo en cierta posición dentro de la estructura cristalina. Esto hace que la densidad electrónica dependa de la posición del núcleo y no de su velocidad. De esta manera se tiene un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo, el cual es generado por los núcleos atómicos [21]. La energía cinética de los núcleos y sus interacciones son constantes, lo cual permite que la ecuación (2-29) se pueda separar en un hamiltoniano electrónico con energía cinética del núcleo cero y un hamiltoniano nuclear [22].

$$H^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[ 2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (2-30)$$

$$H^{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \epsilon^{elec} \quad (2-31)$$

Donde  $\epsilon^{elec}$  en la ecuación (2-31) es la energía resultante de la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica.

La función de onda del sistema es expresada en dos partes; una parte dependiente de los electrones y otra parte dependiente de los núcleos, con lo que se resuelven las ecuaciones de Schrödinger electrónica y nuclear por separado.

### 2.3.4. Función de onda electrónica

Para un problema con muchos electrones es indispensable plantear una función de onda polielectrónica teniendo en cuenta las siguientes restricciones:

### Principio de Exclusión de Pauli

Este principio como regla de la mecánica cuántica, establece que no puede haber dos fermiones con dos números cuánticos idénticos (en el mismo estado cuántico) dentro del sistema. Como un electrón se puede describir con tres coordenadas espaciales ( $\vec{r}$ ) y una orientación de espín ( $s$ ), si analizamos el sistema para  $N$  electrones, su función de onda sería una función para cada una de las  $N$  partículas, como es un sistema de fermiones se debe cumplir el principio de Exclusión de Pauli, es decir que al cambiar las coordenadas de dos partículas idénticas dentro de la función de onda genera un cambio de signo en la misma.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2-32)$$

### Normalización

Conocida la función de onda  $\psi$ , de un electrón, se halla la densidad de probabilidad  $\psi^2$ , para ello se requiere normalizar a  $\psi$  haciendo que la integral sobre todo el espacio al que se encuentran confinadas las partículas, debe ser igual al número total de partículas del sistema.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dv = N \quad (2-33)$$

### Determinante de Slater

La función de onda de un sistema de electrones se puede expresar en términos de orbitales moleculares. Los orbitales moleculares necesarios se generan mediante una combinación lineal de orbitales atómicos, a partir de un conjunto base de funciones primitivas.

J. C. Slater propuso una forma para construir la función de onda para un sistema de  $N$  electrones, que cumpla con las restricciones de antisimetría, que se conoce con el nombre de determinante de Slater. Allí se colocan los orbitales atómicos, de tal forma que los orbitales del primer electrón se ubiquen en el primer renglón y los orbitales de los siguientes  $N - 1$  electrones se colocan en los siguientes renglones, los espín-orbitales ocupados por los electrones se ubican en las columnas [22].

Utilizando el método de Slater para  $N$  partículas se toma el producto de la función de onda espín-orbita individuales ( $\chi(\vec{r})$ ) donde  $\vec{r}$  denota la posición y el espín de un electrón y se expresa como una combinación lineal de determinantes, con lo que se obtiene

$$\Psi_{elec}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2-34)$$

El primer factor es necesario para la normalización. Con este arreglo, al intercambiar dos columnas o dos renglones del determinante se asegura el cumplimiento del principio de Exclusión de Pauli, generando así una función de onda antisimétrica, sin permitir que dos electrones ocupen el mismo estado. De la misma manera en este determinante se toman en cuenta todos los orbitales posibles de los  $N$  electrones del sistema [22].

### 2.3.5. Teoría de Hartree-Fock

En este método la función de onda se expresa mediante el determinante de Slater, donde los orbitales moleculares son ortogonales y normalizados. Estos orbitales se obtienen variando las contribuciones de los orbitales moleculares en el determinante, hasta obtener un mínimo para la energía total del sistema. Una vez obtenida la energía del sistema se hace uso del principio variacional para hallar el conjunto de orbitales moleculares que mejor represente el sistema a través del valor esperado del hamiltoniano

$$\langle H \rangle = E = \int_{\Omega} \psi^* H \psi d\Omega' \quad (2-35)$$

donde  $d\Omega' = d^3\vec{r}_1, d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N$ , corresponde al volumen sobre todo el espacio de partículas.

Reescribiendo la expresión de la energía 2-35 en términos de los orbitales  $\phi_i$  tenemos

$$E = \int d^3\vec{r}_1, d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N \left[ \sum_P (-1)^P P(1, 2, \dots, \frac{N}{2}) \left[ \phi_1^*(\vec{r}_1) \phi_2^*(\vec{r}_2) \cdots \phi_{\frac{N}{2}}^*(\vec{r}_{\frac{N}{2}}) \right] \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \right] \left[ \sum_P (-1)^P P(1, 2, \dots, \frac{N}{2}) \left[ \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_{\frac{N}{2}}(\vec{r}_{\frac{N}{2}}) \right] \right] \right] \quad (2-36)$$

Para la solución de la integral se separa la expresión del hamiltoniano en dos hamiltonianos independientes. Uno de los hamiltonianos contiene la energía cinética de los electrones independientes y la energía de interacción entre el núcleo y el electrón. Este hamiltoniano es nombrado como hamiltoniano de *core*, el segundo término corresponde a la energía de interacción entre los electrones libres.

$$H_1^{core}(\alpha) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{r_{i\alpha}} \quad (2-37)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2-38)$$

Resolviendo las integrales de la energía para ambas expresiones del hamiltoniano tenemos

$$\epsilon_1 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} H_{ii} \quad (2-39)$$

$$\epsilon_2 = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} J_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{i \neq j}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-40)$$

donde los términos  $H_{ii}$ ,  $J_{ii}$  y  $K_{ii}$  están dados como

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \hat{H}^{core} \phi_i(\vec{r}_1) d^3 r_1 \quad (2-41)$$

$$J_{ii} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2-42)$$

$$K_{ii} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2-43)$$

Las ecuaciones 2-42 y 2-43 reciben el nombre de integral de Coulomb e integral de Intercambio, respectivamente.

Finalmente, la energía de los electrones para un conjunto de orbitales moleculares es

$$E = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} H_{ii} + \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-44)$$

El método de Hartree-Fock se basa en el principio variacional para buscar el mínimo de energía, para lo cual se hace que  $\delta_{\epsilon} \rightarrow 0$ , con el cual

$$E_{aproximada} \geq E_{exacta}$$

Finalmente se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales llamadas *Ecuaciones de Fock*

$$\left[ \tilde{H}^{core} + \sum_j (2\tilde{J}_j - \tilde{K}_j) \right] \phi_i = \sum \epsilon_{i,j} \phi_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (2-45)$$

En términos de valores propios se expresa como

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (2-46)$$

Donde  $\hat{F}$  es el operador de Hartree-Fock definido en término de los orbitales moleculares por medio de los operadores  $J_j$  y  $K_j$ .

El sistema de ecuaciones se llama acoplado, porque los operadores de Fock dependen de todos los orbitales solución. Estos orbitales son llamados autoconsistentes con el potencial de campo que generan formando un campo autoconsistente de Hartree-Fock. En general a todo el procedimiento en conjunto usado para hallar los orbitales ocupados se le denomina, *Método de campo autoconsistente (SCF)* y se basa en considerar un conjunto de orbitales sobre el cual se calcula una primera aproximación al operador hamiltoniano de Fock. Las funciones propias generadas por dicho operador forman un conjunto de funciones de prueba. El procedimiento finaliza cuando los orbitales generados no sufran cambios bajo cierta tolerancia [21].

### 2.3.6. Ecuaciones de Kohn-Sham

Partiendo de los estudios de hamiltoniano para un sistema de muchas partículas realizado por Hartree-Fock y del funcional de energía de Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham obtienen un funcional de energía total del sistema

$$F_{HK} = T_0 + V_H + \underbrace{V_x + V_c}_{V_{xc}} \quad (2-47)$$

donde

$$\begin{aligned} V_x &= V - V_H \\ V_c &= T - T_0 \end{aligned}$$

De esta manera el funcional de la energía queda

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (2-48)$$

Esta función es interpretada como el funcional de energía de un gas de electrones sin interacciones, sujeto a dos potenciales externos, uno debido a la presencia de los núcleos y otro generado por los efectos de correlación e intercambio. Así el hamiltoniano de Kohn-Sham queda expresado como:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2-49)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2-50)$$

donde

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2-51)$$

Con el hamiltoniano de Kohn-Sham y su teorema es posible hallar la densidad exacta del estado base.

**Teorema de Kohn-Sham.** *La densidad exacta del estado base  $\rho(\vec{r})$  de un sistema de  $N$  electrones es [21]*

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (2-52)$$

donde las funciones de onda electrónicas  $\phi_i(\vec{r})$  son las  $N$  soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2-53)$$

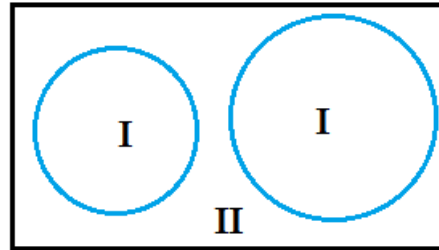
Como el operador de Hartree  $V_H$  y el de intercambio  $V_{xc}$  dependen de la densidad  $\rho(\vec{r})$  y de los orbitales solución, nuevamente nos enfrentamos a un problema de autoconsistencia. La forma de resolver este problema es tomar la densidad como parámetro de convergencia, ya que la densidad final debe ser consistente con el Hamiltoniano de Kohn-Sham.

### 2.3.7. Métodos para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham

Los métodos usados para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham se caracterizan por proponer una función de onda particular a partir de ciertos orbitales. Los más conocidos son el método APW, LAPW, LAPW + Lo y APW + lo.

#### 2.3.7.1 Método APW

El método de ondas planas aumentadas APW por sus siglas en inglés Augmented Planes Waves, es un método usado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado base, la energía total y los valores propios del problema de muchos cuerpos. Para entender la forma de aplicación de este método, se estudia el comportamiento de los electrones cerca de los núcleos, los cuales se comportan como un átomo libre y pueden ser descritos por funciones tipo atómicas. En general para un sólido pueden usarse ondas planas en el espacio cristalino, o hacer una partición conveniente del espacio a utilizar según sea el caso. Para lograr alguno de los anteriores casos, la celda unitaria se divide en dos regiones, una región donde los átomos se encuentran dentro de esferas que no se intersectan denominadas *esferas de Muffin Tin* con radio  $R$  denotado por  $S_\alpha$ , (la parte del espacio ocupado por las esferas es la región de *Muffin Tin*) y una región intersticial denotada por (I), que corresponde al espacio restante fuera de las esferas (ver gráfica 2-23).



**Figura 2-23.:** Aproximación de Muffin Tin. Esquema modificado de la referencia [20].

Con la aproximación de Muffin Tin en un átomo, a los estados u orbitales que se encuentran en el exterior de la esfera  $S_\alpha$  se les denomina estados de valencia, y los estados en el interior de la esfera estados de core.

Con la aproximación APW, se supone  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  como una superposición de ondas planas en la región intersticial y la fuerza tiene un comportamiento oscilatorio más rápido en la región de las esferas de Muffin Tin. El método busca aproximar la ecuación de Schrödinger mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía así

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}, \epsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (2-54)$$



donde la suma es sobre los vectores de la red recíproca.

Para cualquier vector de la red recíproca  $\mathbf{K}$ , las funciones  $\phi_{\vec{k}+\vec{K},\epsilon(\vec{k})}$  deben satisfacer la condición de Bloch, la cual indica que las funciones de onda se escriben como ondas planas multiplicadas por un factor que cumple con la periodicidad en la red [21].

Las ondas planas se definen como:

1.  $\psi_{\vec{k},\epsilon} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  en la región intersticial, para cualquier vector de onda  $\vec{k}$  y energía  $\epsilon$ .
2.  $\psi_{\vec{k},\epsilon}$ , debe ser continua en la frontera entre las regiones atómicas e intersticial.
3.  $\psi_{\vec{k},\epsilon}$  debe satisfacer la ecuación de Schrödinger atómica en la región de Muffin Tin.

Estas tres condiciones determinan un único conjunto  $\psi_{\vec{k},\epsilon}$  para cada sólido, definiéndose como

$$\phi_{\vec{k},\epsilon} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2-55)$$

donde  $\vec{r}$  es la posición dentro de la esfera respecto al centro de cada esfera,  $\vec{r}'$  especifica los ángulos  $\theta'$  y  $\phi'$  para definir la dirección de  $\vec{r}$  en coordenada esféricas,  $u_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l)$  y  $Y_m^l(\vec{r}')$ , son soluciones de la ecuación de Schrödinger de un átomo libre,  $S_\alpha$  es el espacio determinado por las esferas de Muffin Tin y  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}}$  es un factor que se determina a partir del método (APW).

Con la expresión 2-55, se garantiza que se satisface la ecuación de Schrödinger en ambas regiones, sin embargo no es posible estimar cuántos vectores de la red recíproca son necesarios en la expansión. En la literatura se mencionan aproximadamente cien vectores de la red recíproca para obtener resultados confiables, lo cual indica que la energía sufre cambios apreciables si se aumenta el número de funciones APW [21].

Por otro lado, como la función  $\phi_{\vec{k},\epsilon}$  tiene derivada discontinua en la frontera de las regiones  $S_\alpha$  y I, para solucionar la discontinuidad se usa el teorema de Hohenberg- Khon aplicado al siguiente variacional

$$E[\psi_{\vec{k}}] = \frac{\int (\frac{\hbar}{2m} |\nabla\psi(\vec{r})|^2 + V(\vec{r})|\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r})}{\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}} \quad (2-56)$$

con el cual se puede calcular el valor estacionario de la energía.

### 2.3.7.2 Método LAPW y LAPW + Lo

El método LAPW, por sus siglas en inglés Linearized Augmented Planes Waves ayuda a corregir el problema de encontrar  $u_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l)$  para una energía  $\epsilon_k^n$  en el método anterior. Para lograr la corrección, se realiza una expansión en series de Taylor a la función  $u_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l)$  y luego a partir de una energía  $E_0$  calculada, se obtiene la expresión para la onda plana  $\phi_{\vec{k}}$  dada como:

1. Para la región intersticial

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2-57)$$

2. En el interior de la esfera de Muffin Tin

$$\phi_{\vec{k}} = \sum_{l,m} \left[ A_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}, \epsilon_l) \right] Y_m^l(\vec{r}) \quad (2-58)$$

donde los coeficientes  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}}$  y  $B_{lm}^{\alpha,\vec{k} + \vec{K}}$  se determinan haciendo uso del principio variacional de Rayleigh-Ritz.

En algunas ocasiones se requiere realizar un análisis más detallado para un orbital específico (s, p, d, f); para ello se utiliza el método (LAPW + Lo) el cual añade un conjunto de nuevas funciones no dependientes de  $\vec{k}_n$  llamadas orbitales locales (Lo) definiéndose dentro de la esfera de Muffin Tin del átomo como

$$\phi_{\vec{k}} = \left[ A_{lm}^{\alpha'} u_l^{\alpha'}(\vec{r}, \epsilon_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha'} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}, \epsilon_{1,l}) + C_{lm}^{\alpha'} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}, \epsilon_{2,l}) \right] Y_m^l(\vec{r}) \quad (2-59)$$

Los coeficientes  $A_{lm}^{\alpha'}$ ,  $B_{lm}^{\alpha'}$  y  $C_{lm}^{\alpha'}$  se determinan exigiendo que los orbitales sean normalizados, su valor cero y con pendiente cero en la frontera de las esferas de Muffin Tin.

Los orbitales en la zona intersticial y en las esferas de los átomos vecinos valen cero, de ahí el nombre de orbitales locales (Lo). Con este método se consideran todos los átomos dentro de la celda unitaria y por otra parte la independencia con los  $\vec{k}_n$ , se debe a que no se considera ninguna conexión con las ondas planas dentro de la zona intersticial [20].

### 2.3.7.3 Método APW + lo

Uno de los problemas que genera el método APW es la dependencia de la energía con el conjunto base. Esta dependencia se puede eliminar con el método LAPW + Lo pero con el inconveniente que requiere un número mayor de funciones bases. El método APW + Lo

combina los dos métodos anteriores [20]. El grupo de funciones base contiene funciones tipo APW con una energía fija  $\epsilon_l$ . A este grupo de funciones se le aumenta un nuevo orbital (lo) que se define como

$$\phi_{\alpha',lo}^{l,m} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left[ A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha',lo}(\vec{r}, \epsilon_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}, \epsilon_l) \right] & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2-60)$$

donde los coeficientes  $A_{lm}^{\alpha'}$  y  $B_{lm}^{\alpha'}$  son determinados con la condición de los orbitales normalizados con valor cero, en cuanto a la pendiente no es necesario que sea cero en la frontera de Muffin Tin.

### 2.3.8. Estructura de bandas

Los cristales se caracterizan por tener sus átomos dispuestos en un arreglo periódico, que consiste en una unidad estructural compuesta por un grupo de átomos o moléculas llamada motivo o base [11], que se repite en todo el espacio a intervalos regulares, dando origen a la red periódica para los cristales.

La repetición periódica por la que se describe la estructura de los cristales, viene representada por un conjunto de traslaciones en las tres direcciones del espacio, de tal forma que el cristal se considera como un ordenamiento en tres dimensiones de bloques idénticos. Cada bloque con forma y tamaño determinado se denomina la celda unitaria, cuyo tamaño viene dado por la longitud de sus tres lados ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y la forma, por el valor de los ángulos entre dichos lados ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ).

La estructura cristalina se define por tres vectores primitivos  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{r}_3$  que pueden ser de diferentes longitudes y no necesariamente ortogonales pero sí es importante que no sean coplanares. Ahora considerando las condiciones de frontera periódicas para un sistema en tres dimensiones en forma de paralelepípedo cuyas aristas son  $n_1\mathbf{r}_1$ ,  $n_2\mathbf{r}_2$  y  $n_3\mathbf{r}_3$  con una función de onda determinada se puede definir la traslación como

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{r}_1 + n_2\mathbf{r}_2 + n_3\mathbf{r}_3 \quad (2-61)$$

Asignando una función de onda  $k$  para cada estado electrónico la traslación se define como

$$\mathbf{t}_n\psi_k = e^{-ik\cdot\mathbf{t}_n}\psi_k \quad (2-62)$$

Si definimos la función  $u_k = e^{-ik \cdot r}$ , como la función de Bloch, la función de onda en términos de esta función queda

$$\psi_k = u_k e^{-ik \cdot r} \quad (2-63)$$

donde  $u_k$  tiene la simetría completa de la red. De esta manera existen muchas posibilidades para escoger el número de onda  $k$ , el cual está asociado a alguna representación dada.

El conjunto resultante de  $k$  es la zona de Brillouin en tres dimensiones y los números de onda en la zona de Brillouin se llaman números de onda reducidos. En física del estado sólido a la red de números de onda se le llama la red recíproca.

En términos de la red de números de onda, el dominio al cual llamamos zona de Brillouin contiene todos los puntos más cercanos a  $k = 0$ , de modo que cada estado se caracteriza por un número de onda en la zona de Brillouin. Similarmente, las celdas primitivas en la red del número de onda llenan el espacio y hay una celda por cada número de onda en la red. Este equilibrio entre el número de estados en la zona de Brillouin y el número de celdas primitivas en el cristal nos ayuda a determinar la ocupación de las bandas de estados en los cristales.

De acuerdo a lo anterior, al estado de menor energía se le asigna un número de onda dado y se le llama el estado de la primera banda. Los estados cercanos a esta, pero arriba de él, que tienen el mismo número de onda, están en la segunda banda y así sucesivamente hasta la energía de la  $n$ -ésima banda ( $E_n$ ), quedando bien especificado cada estado con su número de onda y banda indicado. Al conjunto de estas funciones se les llama la estructura de bandas de energía.

### 2.3.9. Densidad de estados

La densidad de estados se define como la distribución cuya integral entre dos energías da el número existente de estados. Su expresión es:

$$dN(E) = D(E)dE = N(E_2) - N(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} D(E)dE \quad (2-64)$$

siendo  $D(E)$  la densidad de estados y  $N(E)$  el número de estados con energía menor o igual que  $E$ .

Para el caso de un sólido, la densidad de estados toma la forma de

$$D(E) = 2 \sum_k \delta(E(\mathbf{k}) - E) = 2 \int_{B.Z.} \frac{V}{(2\pi)^3} \delta(E(\mathbf{k}) - E) d\mathbf{k} = 2 \int_{E(\mathbf{k})=E} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} \quad (2-65)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector del espacio recíproco en la zona de Brillouin,  $dS$  el elemento diferencial de superficie en el espacio recíproco para una superficie de energía constante,  $\delta(x)$  es la distribución delta de Dirac y 2 es el factor debido a la degeneración de espín.

Para el caso de un cristal perfecto, sus iones están distribuidos en un arreglo periódico regular, si consideramos el problema de un electrón en un potencial  $U(r)$  con la periodicidad de la red de Bravais como

$$U(r + R) = U(R) \quad (2-66)$$

teniendo en cuenta que la escala de la periodicidad de potencial ( $U(10^{-8}cm)$ ) es del tamaño de una longitud de onda de De Broglie de un electrón en el modelo de Sommerfeld de electrón libre, es esencial el uso de la mecánica cuántica, donde se tiene en cuenta los efectos de la periodicidad sobre el movimiento electrónico [21].

Un sólido es en principio un problema de muchos electrones, el hamiltoniano del sólido contiene todos los potenciales de interacción; esas interacciones están representadas por un potencial efectivo para un electrón  $U(r)$ , si el cristal es perfectamente periódico se cumple la relación 2-66 y el hamiltoniano para un electrón es

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) \right) \psi = \epsilon\psi \quad (2-67)$$

Los electrones independientes, cada uno de los cuales obedece a la ecuación de Schrödinger de un electrón con potencial periódico, se conocen como electrones de Bloch. Los estados estacionarios de los electrones de Bloch tienen la siguiente propiedad como consecuencia general de la periodicidad del potencial  $U$ :

**Teorema de Bloch.** Los autoestados  $\psi$  del Hamiltoniano de un electrón  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$ , donde  $U(R + r) = u(r)$  para todo  $R$  en la red de Bravais, deben escogerse en la forma de una onda plana multiplicada por una función que contiene la periodicidad de la red de Bravais [11].

$$\psi_{nK}(\vec{r}) = e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (2-68)$$

donde  $u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk}(\vec{r})$  para todo  $R$  en la red de Bravais. Las anteriores ecuaciones implican que

$$\psi_{nK}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{R}\cdot\vec{k}} \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (2-69)$$

de manera que cada hamiltoniano ( $H$ ) debe ser tomado de manera que con cada  $\psi$  haya asociado un vector de onda  $\vec{k}$ , tal que  $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} \psi(\vec{r})$  para todo  $\vec{R}$  de la red de Bravais.

En otras palabras el teorema de Bloch, indica el producto de una onda plana y una onda periódica con igual periodo que una red cristalina, donde la función  $u_{nk}$ , posee la misma periodicidad de la red, es decir que  $u_{nk}(x) = u_{nk}(x + a)$  con  $a$  el periodo de la red. [11]

## Técnicas Experimentales

Diferentes técnicas experimentales han sido implementadas para la obtención de nuevos materiales. El método más utilizado en materiales policristalinos es el de reacción de estado sólido, el cual proporciona resultados muy satisfactorios a la hora de obtener un nuevo material, ya que produce compuestos térmicamente estables. En este capítulo se hará una descripción de las etapas de la técnica mencionada para la síntesis de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  para posteriormente caracterizarla y hacer el análisis de sus propiedades físicas.

### 3.1. Reacción de estado sólido

Este método también llamado de sinterización, consiste en aplicar energía térmica a una mezcla de óxidos en polvo (sólidos policristalinos) compactados, teniendo en cuenta parámetros tales como la temperatura, la presión, el tamaño de la partícula, las características de los polvos y el empaquetamiento de las partículas entre otros.

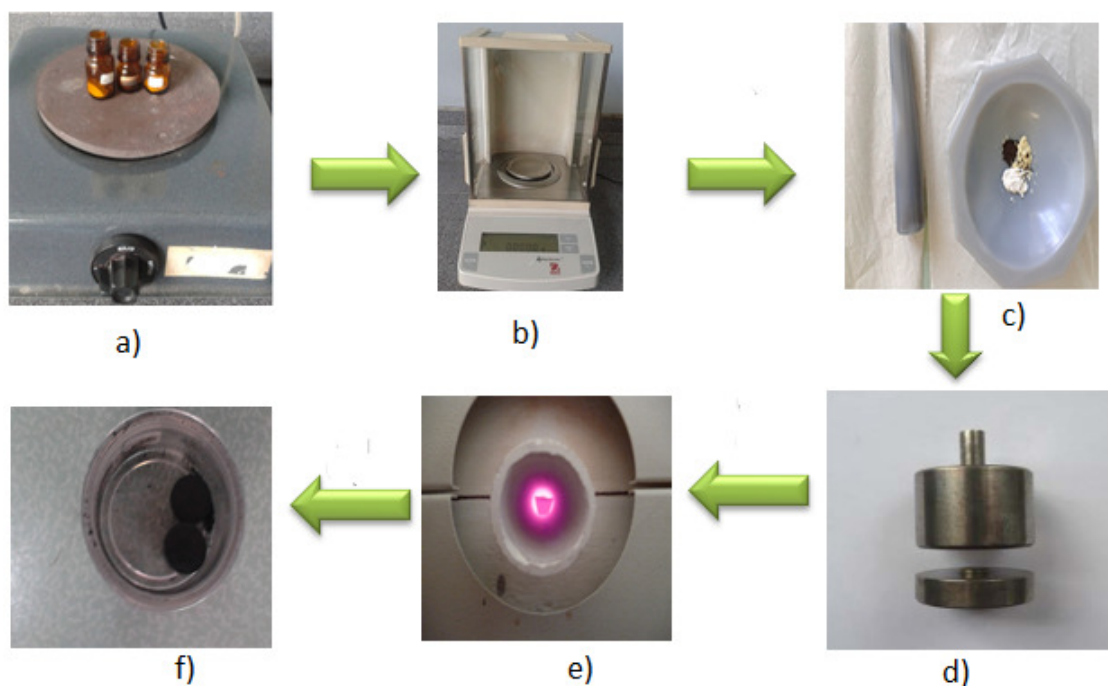
La síntesis de estos materiales se lleva a cabo a partir de una serie de óxidos precursores en estado sólido los cuales, a partir de una serie de procesos, pasan de una fase de partida a una fase característica del material. Para ello se hace necesario un tratamiento térmico a altas temperaturas y diferentes presiones para así asegurar una fase pura en el material final [4].

Este proceso consta de cuatro etapas importantes:

1. Secado y pesado de óxidos precursores.
2. Macerado y compactación.
3. Calcinación.
4. Sinterización.

### 3.1.1. Secado y pesado de los óxidos precursores

Para obtener el material con las características apropiadas, se debe tener en cuenta la cantidad correcta de cada óxido precursor a utilizar, para ello es necesario recurrir a una serie de cálculos estequiométricos según la fórmula química de la perovskita a producir y la pureza de los mismos. Teniendo en cuenta que la mayoría de estos materiales son higroscópicos, es indispensable calentarlos previamente, alrededor de 15 minutos si es a término medio o 25 minutos a término bajo según preferencia, en una estufa u horno, para así evitar alteraciones en la producción del material (ver figura 3-1 a).



**Figura 3-1.:** a) Proceso de secado y calentamiento de los precursores, b) Balanza para el pesado de los precursores, c) Mortero de ágata para el macerado de los precursores, d) Matriz para la compactación del material, e) Calcinación, f) Sinterización del material.

Una vez pasado el tiempo antes dicho, se procede a pesar la cantidad necesaria de cada óxido precursor obtenido de los cálculos estequiométricos, teniendo en cuenta los pesos atómicos encontrados en la tabla periódica. El pesado se realiza a través de una balanza Ohaus- Adventurer Modelo ARO640 (ver figura 3-1 b) que tiene una exactitud hasta la cuarta cifra decimal [23].

La cantidad necesaria para la fabricación de la muestra de  $LaBiFe_2O_6$  se muestra en la (Tabla 3-1).



Óxidos Precusores	Masa [g]	Pureza [%]	Punto de fusión [ $^{\circ}C$ ]
$La_2O_3$	0.2932	99.9	2315
$Bi_2O_3$	0.4198	99.9	825
$Fe_3O_4$	0.2834	98.0	1538

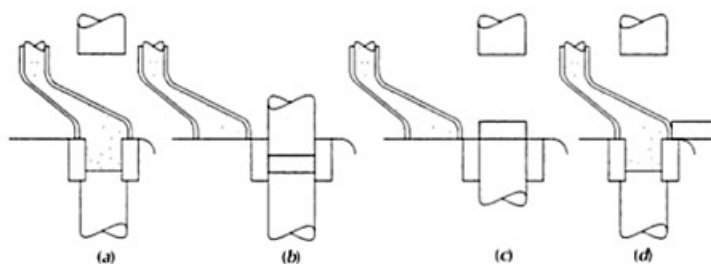
**Tabla 3-1.:** Óxidos precursores usados para la producción de la perovskita  $LaBiFe_2O_6$ .

### 3.1.2. Macerado y compactación

Obtenidas las cantidades adecuadas de los precursores, la siguiente etapa es la del mezclado de los mismos. Para ello depositamos las cantidades calculadas en un mortero de ágata y procedemos a macerar la mezcla durante tres horas consecutivas,<sup>1</sup> esto con el fin de disminuir el tamaño de los granos y obtener una muestra de polvo homogénea (ver figura 3-1 c) [4].

Una vez terminado el proceso de maceración, en donde se obtuvo un polvo de apariencia uniforme, se procede a la compactación, introduciendo el polvo en una matriz de acero templado (ver figura 3-1 d) de forma cilíndrica, con un orificio en su interior de aproximadamente 1 cm de diámetro y una profundidad de 8 cm. Esta matriz es llevada a una prensa hidráulica a la cual se le aplica una fuerza uniaxial<sup>2</sup> de 5kN <sup>3</sup> durante 10 minutos.

En el prensado uniaxial la pieza conformada toma la forma de la matriz y de la superficie a través de las cuales se aplica la presión. Los pasos involucrados para el prensado son ilustrados en la figura (3-2) [24].



**Figura 3-2.:** (a) La cavidad del molde es llenada con el polvo. (b) Aplicando una presión desde la parte superior el polvo es compactado. (c) La pieza compactada es expulsada por la acción de un pistón que se encuentra en la parte inferior. (d) El alimentador empuja la pieza compactada y se repite el proceso de llenado [24].

<sup>1</sup>Para la muestra de  $LaBiFe_2O_6$  se maceró 1 hora con acetona, debido a que la acetona actúa como aglutinante y ayuda a que los precursores se mezclen mejor.

<sup>2</sup>Presión aplicada en una sola dirección.

<sup>3</sup>kN= kilo-Newton

Una vez realizado el prensado uniaxial se obtienen pastillas de 1 cm de diámetro y 5 mm de espesor.

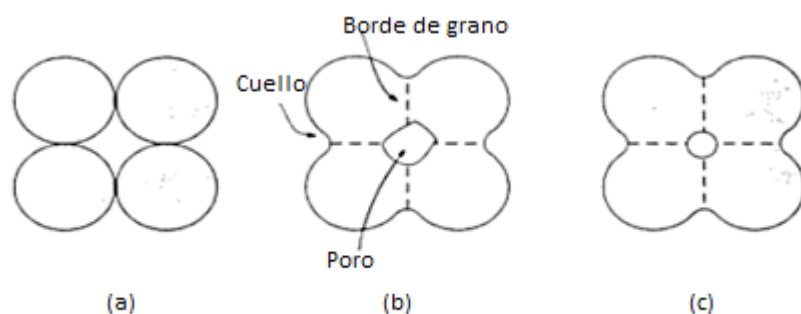
### 3.1.3. Calcinación

Todo prensado uniaxial debe ser sometido a un tratamiento de cocción [24], para ello se introduce la pastilla que se obtuvo en un horno Linberg/Blue SFT55433C, con el fin que se realice la reacción de los precursores mezclados en pasos anteriores. Este es el primer tratamiento térmico donde la muestra se somete a alta temperatura. Para la muestra tratada en este trabajo la temperatura inicial fué de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas. Este valor de la temperatura inicialmente se establece por debajo del punto de fusión (ver tabla **3-1**), ocasionando así un cambio de estado lo cual favorece la reacción de los óxidos. Este proceso térmico se debe repetir varias veces con aumentos graduales de temperatura hasta llegar a la fase ideal buscada.

### 3.1.4. Sinterización

Compactado el material y sometiéndolo a varios tratamientos térmicos, éste presenta cambios en la microestructura, permitiendo que el material poroso se vuelva más denso y coherente. Con el aumento de la temperatura, las partículas empiezan a fundirse para formar una sola, ocasionando formación de cuellos entre las regiones de contacto de las partículas adyacentes, generando un límite de grano dentro de cada cuello. Cada espacio pequeño entre las partículas se convierte en un poro, el cual con la evolución térmica se va reduciendo y volviendo más esférico.

La formación de cuellos permite mejorar alguna de las propiedades físicas del material y eliminar impurezas o fases secundarias que los precursores pueden ir generando (ver figura **3-3**) [23, 24].



**Figura 3-3.:** (a) Forma de las partículas después del prensado. (b) Inicio de la sinterización, formación de cuellos, las partículas se empiezan a fundir. (c) A medida que la sinterización avanza los poros cambian de tamaño y forma [24].

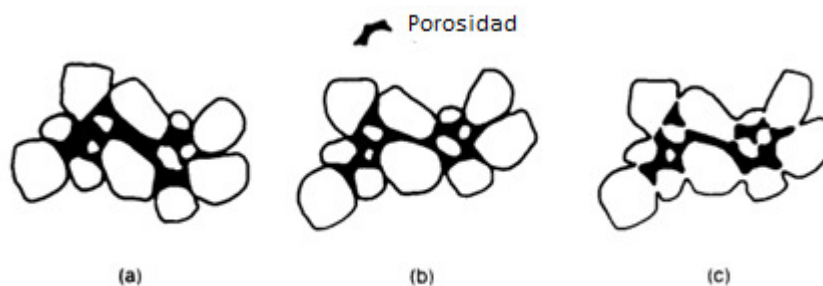
### Etapas de la sinterización

- Etapa inicial: En esta etapa hay un reordenamiento de las partículas las cuales son consideradas como esferas que se encuentran en contacto. Posteriormente aparece la formación de cuellos que empiezan a crecer a partir de los diversos tratamientos térmicos. Si tomamos las variables  $X$  y  $R$  como el radio de los cuellos y el radio de las esferas respectivamente, el crecimiento tiene una relación  $X/R$  para un tiempo  $t$  que está dado por la ecuación

$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \left(\frac{Bt}{D}\right)^m \quad (3-1)$$

donde  $B$  y  $D$  son parámetros característicos del material y los exponentes  $m$  y  $n$  varían de acuerdo a la clase de proceso involucrado. <sup>4</sup> Generalmente la relación  $(X/D)$  en esta etapa es menor a 0.3.

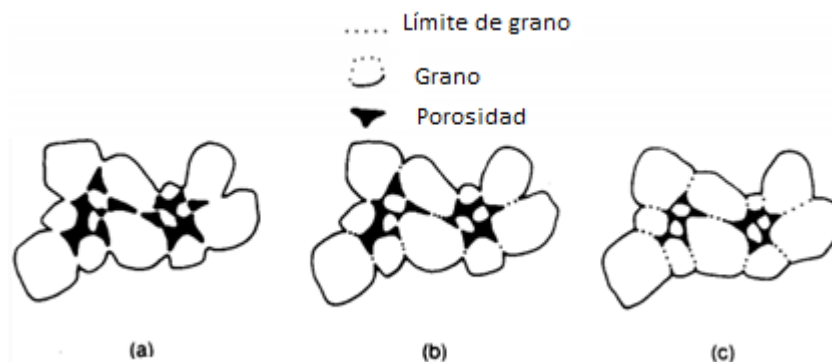
Otras de las características presentes en esta etapa son la formación de límites de grano, el suavizado de las partículas, redondeo de los poros abiertos y disminución de la porosidad (ver figura 3-4) [25].



**Figura 3-4.:** (a) Partículas de partida. (b) Reordenamiento. (c) Formación de cuellos [25].

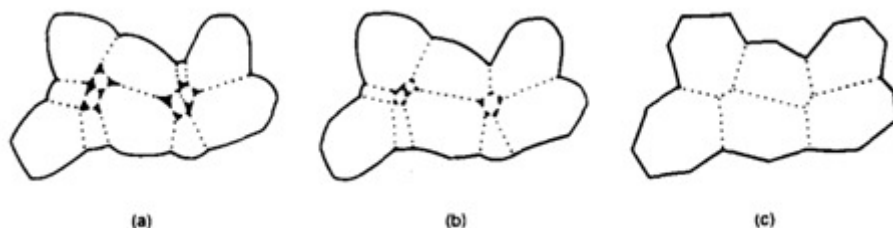
- Etapa intermedia: A medida que avanza la sinterización los granos del material presentan un aumento de tamaño, los cuellos se engrosan creando una estructura tridimensional donde las partículas tienden a redondear los espacios vacíos creando una estructura porosa continua y abierta. A medida que avanza la sinterización la densidad del material se incrementa en un 80 % a 90 % iniciándose poros cerrados que conducen al estado final de sinterización (ver figura 3-5) [24].
- Etapa final: En esta etapa los poros ya tienen la forma esférica y la porosidad desaparece por la difusión de vacantes a lo largo de las fronteras de grano, el grano empieza a crecer

<sup>4</sup>si  $n=2$  y  $m=1$  se trata de un fluido viscoso,  $n=5$  y  $m=3$  volumen en difusión,  $n=6$  y  $m=4$  difusión granular a través de interfaces [23].



**Figura 3-5.:** (a) Crecimiento de los cuellos y contracción del volumen. (b) Alargamiento de los bordes de grano. (c) El crecimiento de los cuellos, el alargamiento de los bordes de grano y la contracción del volumen siguen su curso. Hay un aumento en el tamaño del grano [25].

rápidamente implicando que las fronteras del mismo se muevan más rápido que la de los poros y por lo tanto dejan a estos aislados dentro de un grano, motivo por el cual el crecimiento del grano debe ser controlado. Como los granos han crecido su radio de curvatura es mayor, sin embargo hay granos que poseen un radio de curvatura más pequeño con energía motriz menor para moverse, este hecho causa que los granos mayores absorban a los menores. Los canales de los poros se rompen formándose poros aislados. Esto ocurre cuando la densidad de la muestra se ha incrementado en un 92 % respecto a la teórica y se llega a la densificación total de la muestra (ver figura 3-6) [24].



**Figura 3-6.:** (a) Crecimiento de los granos y porosidad discontinua. (b) Reducción de la porosidad, el grano sigue creciendo. (c) El grano continúa en aumento, la porosidad desaparece [25].

## 3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son considerados como radiación electromagnética invisible para el ojo humano. Generalmente tienen una longitud de onda muy corta entre  $10$  y  $10^{-2}$  nm y energías que

varían entre 0.1 y 100 keV. Para los experimentos de interacción cristalina se suele utilizar rayos X con energías relativamente altas del orden de 10 keV que corresponden a longitudes de onda de 0.1 nm. Estos rayos poseen una radiación ionizante porque al interactuar con la materia ionizan los átomos, de esta manera la onda plana de radiación que interactúa con los electrones del material existente puede ser considerada como esfera de radiación emergente desde los átomos dispersados.

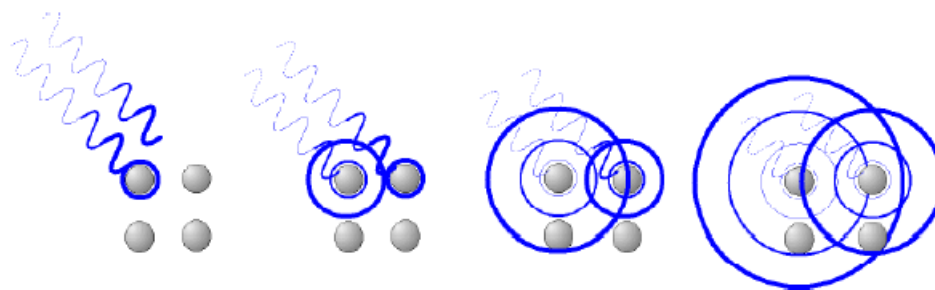
Cuando los rayos X alcanzan un átomo, interactúan con sus electrones exteriores, éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en las diferentes direcciones y con la misma frecuencia. A este fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh y generalmente es lo que origina la difracción.

La difracción es causada por la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase.

Esta técnica es muy aplicada en muestras policristalinas, ya que permite la identificación de fases a partir de un difractograma característico que además brinda información tanto cuantitativa como cualitativa.

### 3.2.1. Difracción

En difracción se utiliza la interferencia de la radiación dispersa con los átomos en una determinada estructura. Este tipo de interacción de la radiación con la materia se aplica a estructuras de ordenamiento periódico. La siguiente figura 3-7 muestra el comportamiento de los átomos.

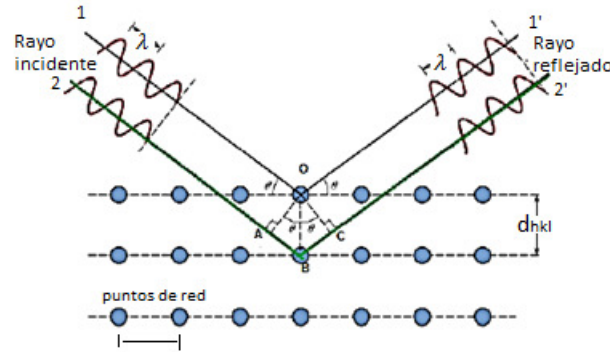


**Figura 3-7.:** Comportamiento de los átomos al incidir rayos X.

La radiación incidente llega a los átomos consecutivos con un ligero desfase, si consideramos la dispersión como esferas de radiación emergentes de los átomos dispersados, estas esferas interfieren de manera constructiva con las esferas dispersadas por los átomos adyacentes.

### 3.2.2. Ley de Bragg

Esta ley se da solo cuando la interferencia es constructiva, es decir la diferencia de fase entre la radiación emitida por los diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$  (ver figura 3-8).



**Figura 3-8.:** Diagrama de la ley de Bragg [23].

Para explicar esta ley supongamos que la difracción es una reflexión de los rayos X originada por un espejo imaginario, formado por los planos de los átomos de una red cristalina cuando inciden los rayos X y pasan por los centros dispersores. Debido a la naturaleza periódica del material los planos se encuentran separados por una distancia  $d_{hkl}$ . Cuando los dos haces de los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden en una fase sobre los planos imaginarios con un ángulo de incidencia  $\theta$  y se forma un frente de ondas (primera línea verde de la izquierda de la figura 3-8) al emerger estos frentes de onda lo harán en fase y esto producirá la ley de Bragg. Estar en fase significa geoméricamente que la diferencia de camino recorridos por los frentes de onda OA y OB es un número entero de veces la longitud de onda, es decir

$$AB + BC = n\lambda \quad (3-2)$$

como  $AB = BC$  y  $BC = d \sin \theta$ , la ecuación (3-2) se puede reescribir como

$$2d_{hkl} \text{Sen} \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3-3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la separación de los planos atómicos y  $hkl$  son los índices de Miller, con los cuales se puede establecer la magnitud de la distancia entre los planos. El parámetro de red de la estructura cristalina se puede calcular a través de la expresión

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-4)$$

En los cristales los ángulos de dispersión  $\theta_{hkl}$  contienen la información del ordenamiento de los átomos y la intensidad da cuenta de la ubicación de los electrones dentro del ordenamiento atómico.

### 3.2.3. Geometría de Bragg Brentano

Esta geometría es usada principalmente para muestras en polvo o sólidas. La muestra o material generalmente es ubicado sobre un disco en el centro de la cámara, en posición tangencial a los círculos de enfoque del detector. El haz de rayos X incide por el lado izquierdo de la muestra formando un ángulo de Bragg con el plano de la muestra. Al otro lado de la muestra sobre el círculo de enfoque se encuentra ubicado un detector (de estado sólido) que es el encargado de registrar las intensidades resultantes de la radiación difractada desde la muestra (ver figura 3-9).

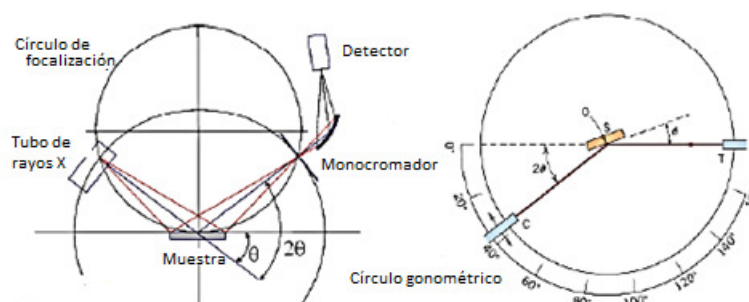


Figura 3-9.: (a) Geometría de Bragg Brentano. (b) Disposición de muestra del círculo goniométrico [23].

## 3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica principalmente consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre una muestra que previamente ha sido preparada por la técnica llamada sputtering<sup>5</sup> o por otras técnicas. Si la muestra no es conductora, se debe hacer una adaptación a la misma a través de un recubrimiento con una capa muy fina de oro o carbón.

### 3.3.1. Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno a través de un tubo en donde previamente se ha hecho vacío<sup>6</sup>. El haz inicial incide en un par de lentes llamadas condensadora y objetivo, cuyos diámetros respectivos varían de 25.000 a 50.000 nm para la condensadora y

<sup>5</sup>La técnica sputtering también es llamada de pulverización catódica y consiste en la vaporización de átomos de un material sólido denominado blanco, mediante el bombardeo de éste por iones energéticos, los cuales intercambian el momentum entre los iones y átomos del material debido a las colisiones.

<sup>6</sup>El vacío generado para la incidencia de electrones es alrededor de  $10^7$  Torr



**Figura 3-10.:** Microscopio Electrónico de Barrido.

10 nm para la lente objetivo, esto con el fin de reducir el diámetro hasta hacerlo casi puntual (ver figura 3-11).

La intensidad de corriente se disminuye desde  $10^4 \text{ \AA}$  hasta  $10^{-10} \text{ \AA}$  o  $10^{-12} \text{ \AA}$  con el fin de reducir la cantidad de electrones primarios que incide de  $10^{15} e^-/s$  a  $6,106 e^-/s$  [26].

El haz electrónico se desplaza como un pincel barriendo la muestra y produciendo electrones secundarios que son captados por un detector y transformados en fotones. Estos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través de un cañón de luz, en donde cada fotón da origen a un fotoelectrón que pasa a través de una serie de dínodos ( figura 3-12) con diferencias de potencial crecientes, produciendo una cascada de electrones secundarios, amplificando la corriente de los mismos y dando información de los electrones de la muestra. Los electrones secundarios son dirigidos hacia un osciloscopio de rayos catódicos el cual producirá la imagen [26].

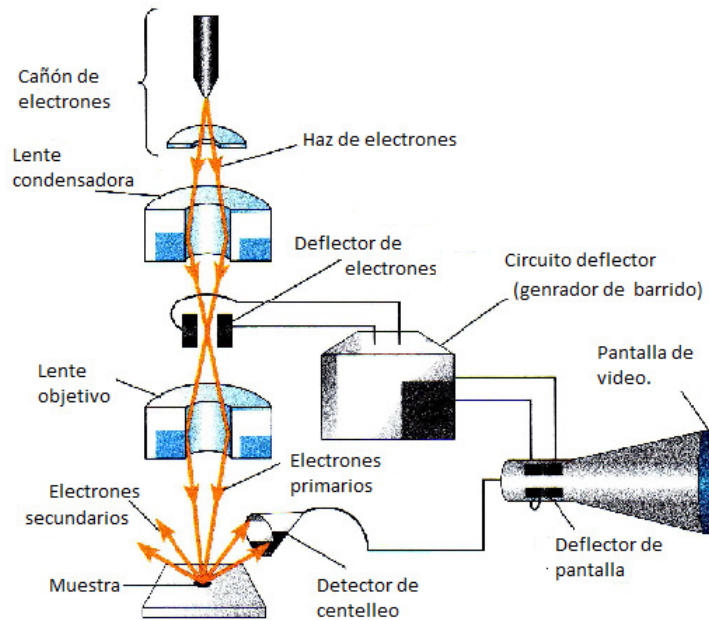
### 3.3.2. Señales emitidas por la muestra

A través de la interacción del haz electrónico y la muestra se generan diferentes tipos de señales.

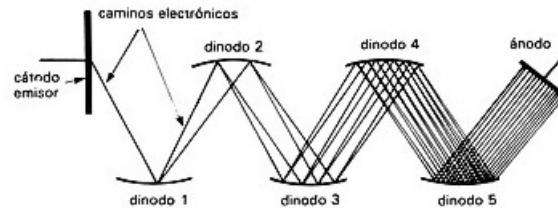
- a) Señales de ondas electromagnéticas como los rayos X.
- b) Señales compuestas por electrones que incluyen los reflejados, secundarios, transmitidos y absorbidos.
- c) Señales de fuerza electromotriz (fem) siempre y cuando la muestra sea semiconductora.

Las señales más importantes son las compuestas por los electrones, especialmente la de los electrones secundarios y reflejados ya que éstas son las que recoge el detector para ser





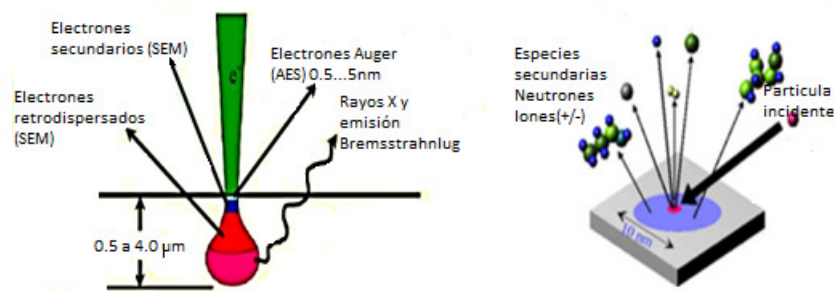
**Figura 3-11.:** Partes del Microscopio Electrónico de Barrido.



**Figura 3-12.:** Esquema de los dínodos de un fotomultiplicador.

expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla (Figura 3-13).

Los electrones pueden variar según la procedencia del haz, así algunos pueden penetrar en la muestra bajo diferentes ángulos perdiendo energía, otros pueden emerger en direcciones opuestas a la del haz, estos son los electrones reflejados, otros los primarios pueden bombardear orbitales electrónicos originando electrones secundarios de menor energía que los reflejados. Los electrones reflejados pueden también incidir sobre los átomos de la muestra generando electrones secundarios. El resto de señales serán debidas a la absorción compuesta principalmente por electrones primarios que al penetrar en la muestra permanecen en el interior y a la transmisión dada por los electrones que atraviesan la muestra, este último tipo de electrones es utilizado en el TEM.

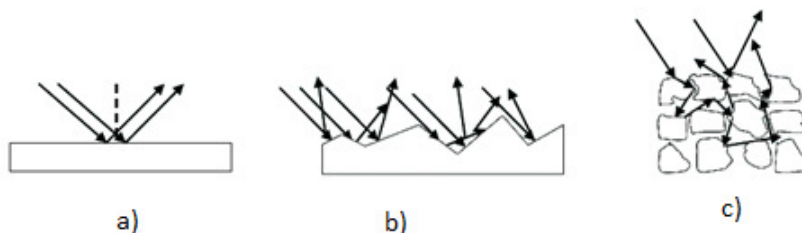


**Figura 3-13.:** Tipos de señales producidas por la muestra en SEM tras la interacción con el haz electrónico [26].

### 3.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD)

Esta técnica mide la cantidad de luz proporcional reflejada por una superficie como una función de las longitudes de onda para producir un espectro de reflectancia, apoyándose en el principio de la reflexión producida cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente.

Si la superficie de la muestra es irregular la interface estará formada por pequeñas superficies orientadas en todas las direcciones posibles que reflejarán la luz en todos los ángulos produciendo así la reflectancia difusa. Por otro lado si la muestra es de partículas la interface estará formada por varias capas de partículas en donde la radiación incidente atravesará la primera capa y se difundirá hacia capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersiones (ver Figura 3-14) [27] [28].



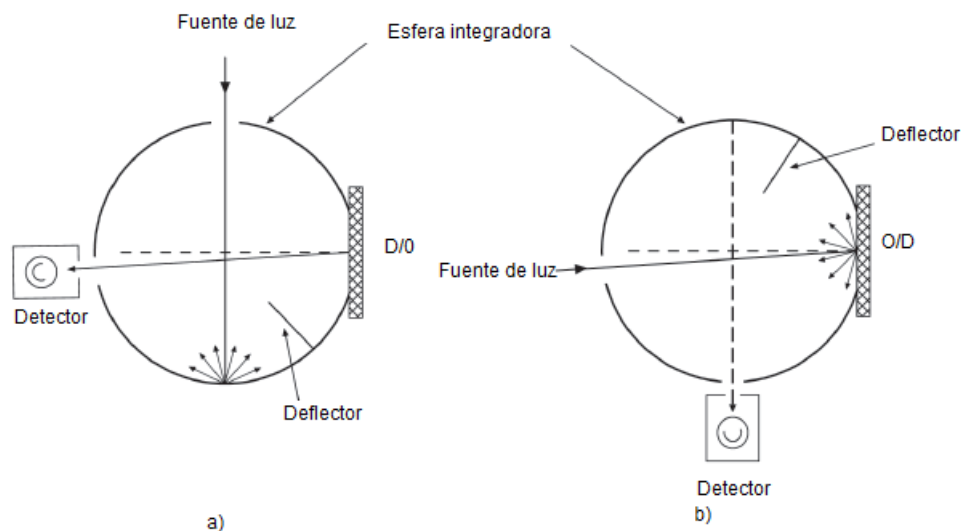
**Figura 3-14.:** a) Especular b) Irregular c) Reflectancia difusa o particulado [27].

#### 3.4.1. Espectrofotómetro de reflectancia

El instrumento utilizado para medir la cantidad de luz reflejada por la superficie de la muestra como función de las longitudes de onda es el espectrofotómetro de reflectancia.

Su funcionamiento consiste en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz reflejada por dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda, usualmente

31 intervalos que van desde 400 nm, 410 nm, 420 nm... hasta 700 nm . Estos intervalos se toman haciendo pasar a luz a través de un monocromador que fracciona esta luz. El dispositivo es calibrado con una loseta blanca cuya reflectancia es conocida.



**Figura 3-15.:** Geometría usada en el espectrómetro de reflectancia. Figura modificada de la referencia [29].

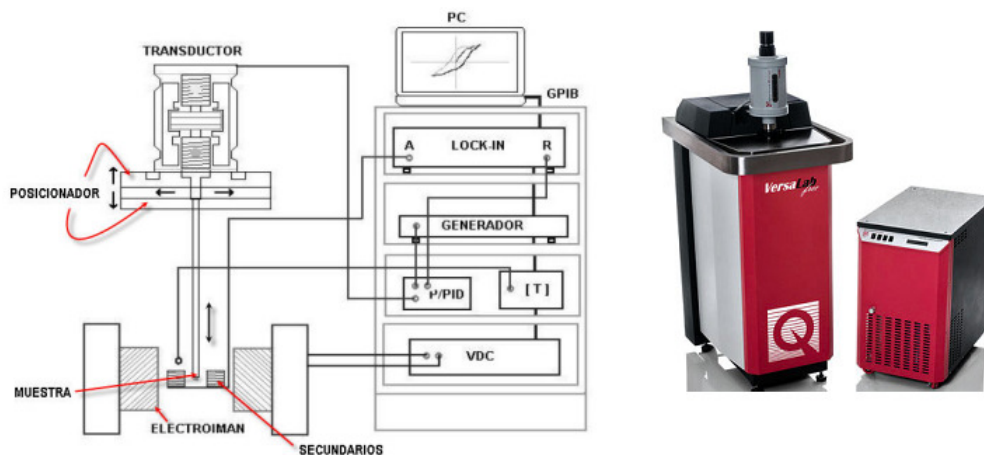
Es importante tener en cuenta la geometría óptica del instrumento. En algunos casos los instrumentos usan una esfera integradora que permite iluminar la muestra de forma igual en todos los ángulos mientras que a luz reflejada se recoge en un ángulo aproximadamente perpendicular a la superficie de la muestra. En otras ocasiones la muestra es iluminada desde un ángulo determinado y recoge la luz reflejada desde otro ángulo. El caso mas típico es que la muestra se ilumine en un ángulo de  $45^{\circ}$  con respecto a la superficie y que la luz reflejada se mida a  $0^{\circ}$ , esta geometría se conoce como  $45^{\circ}/0^{\circ}$  o D/O y en caso contrario sería  $0^{\circ}/45^{\circ}$  o O/D (ver figura 3-15).

El espectrofotómetro produce un espectro de reflectancia cuyos valores se pueden expresar como una fracción entre 0 y 1 o en porcentaje entre 0 y 100. Los valores de reflectancia obtenidos son relativos y para muestras no fluorescentes, son independientes de la cantidad y calidad de luz usada para iluminar la muestra.

### 3.5. Magnetómetro de muestra vibrante

Para saber el comportamiento magnético de la muestra, se usa el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) que es una de las técnicas más usadas en la caracterización magnética

de materiales. Para la caracterización, se localiza la muestra a analizar entre los carretes secundarios, que están inmersos en un campo magnético producido por un electroimán en su entre hierro (ver figura 3-16).



**Figura 3-16.:** Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) [30].

Al hacer vibrar la muestra, los carretes secundarios ven un dipolo magnético oscilando y se induce en ellos una fem proporcional al momento magnético adquirido por el espécimen. La muestra está sujeta por una varilla, cuya vibración es producida por un sistema tipo altavoz, alimentado por corriente eléctrica alterna senoidal de frecuencia controlada. La fem inducida en el sistema de carretes detectores, se lleva a un amplificador lock-in, que en su esencia es un voltímetro, el cual mide la tensión eléctrica alterna a frecuencia ajustable y que discrimina las señales eléctricas de otra frecuencia [31]. La sensibilidad del instrumento es de  $\sim 10^{-6}$  emu <sup>7</sup>.

<sup>7</sup>1 emu es equivalente a  $10^{-3} Am^2$

# Caracterización y análisis de la perovskita doble de $LaBiFe_2O_6$

## 4.1. Características Estructurales

Cumplidas cada una de las etapas del método de reacción de estado sólido, se realiza la caracterización y posteriormente el análisis estructural de la muestra, a través del seguimiento de la evolución del compuesto, el cual depende de las rampas de temperatura propuestas para tal fin (ver figura 4-1).

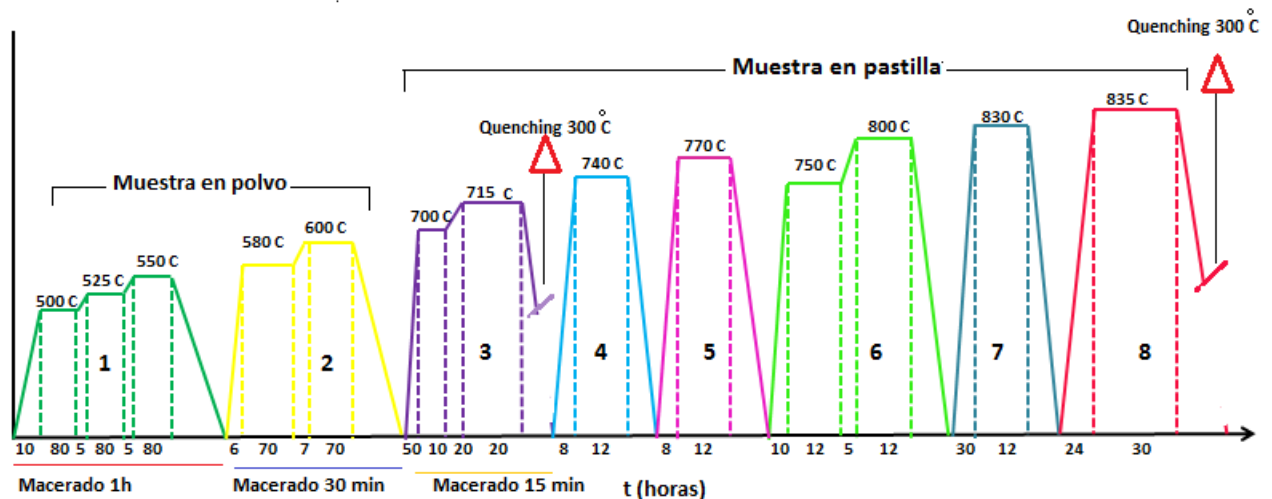


Figura 4-1.: Rampas de temperatura para la obtención de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ .

Para la síntesis de un material, con muchos cationes en el que la disposición de estos es variable, es necesario emplear rangos de tiempos largos en el proceso y rápidos enfriamientos,

que generan un mejor ordenamiento de los cationes, para obtener la estructura cristalina adecuada. Esto a su vez ocasiona, que los cationes encuentre la posición más adecuada en la red cristalina y como consecuencia su energía térmica sea mínima. Según la literatura, para la síntesis de varias perovskitas dobles se ha encontrado que las rampas lentas mejoran el ordenamiento catiónico [32].

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, es importante destacar que en dos de los tratamientos térmicos (3 y 8) se aplicó un choque térmico <sup>1</sup> a temperatura ambiente (ver figura 4-1), que consiste en un enfriamiento rápido para evitar la formación de otras fases o en su defecto para que la estructura cristalina mejore y se reduzca el tamaño de los cristallitos.

Realizados cada uno de los tratamientos térmicos, el compuesto es sometido a un análisis a través de la técnica de DRX, en la cual se observa la evolución estructural del compuesto, hasta obtener una fase mayoritaria o fase pura. Esto es posible gracias a que la técnica genera un difractograma donde se muestran los picos de intensidad en función del ángulo  $2\theta$ . En la figura (4-2) se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido a diferentes temperaturas. Se inicia con una temperatura de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya que se espera que con esta temperatura los óxidos precursores empiecen a reaccionar (ver figura 4-2 a).

Con el incremento de la temperatura se evidencian picos característicos que en su mayoría se mantienen en la misma posición inicial, con excepción de algunos que tienen un corrimiento pequeño pero con intensidad variable, este corrimiento ocasionará que los parámetros de red cambien (ver tabla 4-1).

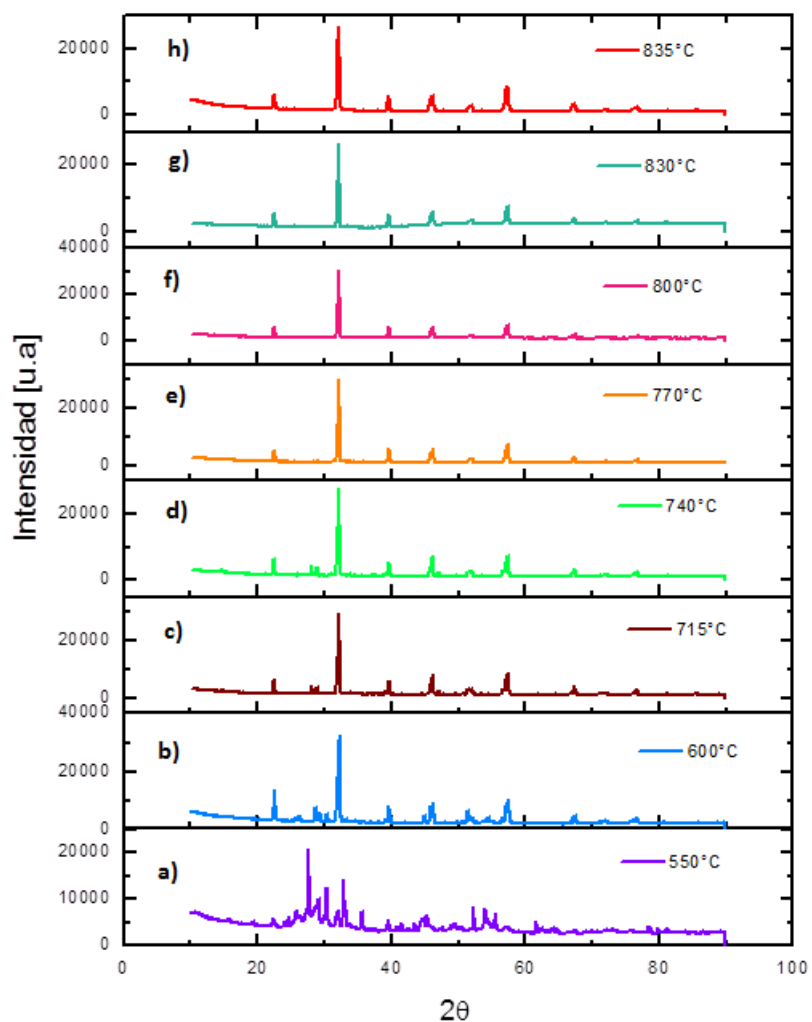
Finalmente, con la aplicación de los diferentes tratamientos térmicos, se obtiene el compuesto deseado con fase mayoritaria, como se puede observar en el difractograma (h). Esto se presume debido a que la mayoría de picos e impurezas presentes en los difractogramas anteriores, han desaparecido y solo se evidencian unos picos característicos (ver figura 4-3), los cuales ayudarán a encontrar la fase de la muestra.

Existe un pico de intensidad muy notorio en cada uno de los difractogramas que se encuentra ubicado en la posición  $2\theta$  igual a  $23.44^{\circ}$  (Figura 4-2 a) y que sufre un corrimiento a  $32.22^{\circ}$  (Figura 4-2 h) correspondiente a uno de los precursores ( $Bi_2O_3$ ).

Para este caso se presenta una fase predominante del tipo  $LaBiFe_2O_6$  ortorrómbica a una temperatura de  $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es importante destacar que a mayor temperatura no es posible obtener la fase, ya que el punto de fusión del  $Bi_2O_3$  es de  $835\text{ }^{\circ}\text{C}$  y más allá de esta temperatura el

---

<sup>1</sup>El tratamiento de choque térmico o quenching se realizó a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a temperatura ambiente para las rampas 3 y 8 de la figura 4-1.



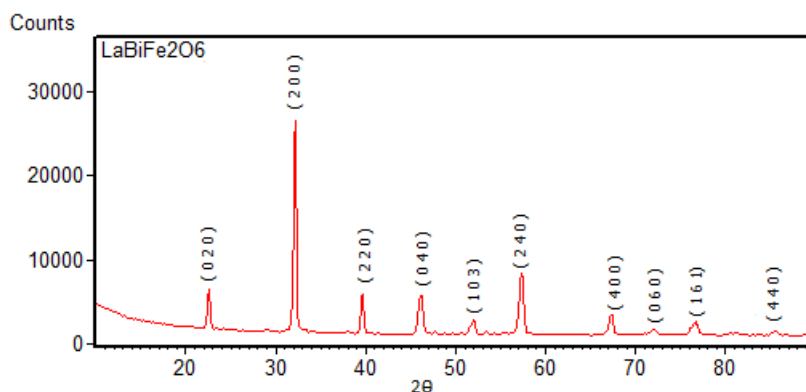
**Figura 4-2.:** Evolución estructural para la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ .

óxido precursor se funde y la estructura no se formaría.

A partir de los datos mostrados por el difractograma **4-3** y utilizando el software SPuDS, se encuentra la información cristalográfica del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  y el factor de tolerancia (Tablas 4-2 y 4-3).

Parámetros de red ( $\text{\AA} \pm 0.0001$ )	Grupo espacial
a=5.6321 b=7.8620 c=5.4925	Pnma (#62)

**Tabla 4-1.:** Parámetros cristalográficos obtenidos con el programa SPuDS.



**Figura 4-3.:** Difractograma con fase ortorrómbica para el compuesto  $LaBiFe_2O_6$  a temperatura de 835 °C.

Compuesto	$LaBiFe_2O_6$
Tipo	$AA'M_2X_6$
Factor de Tolerancia	0.9238
Volumen celda unidad	$244.687 \text{ \AA}^3$
Índice de inestabilidad global	0.065435
Temperatura	298 K

**Tabla 4-2.:** Resultados obtenidos mediante el software SPuDS.

Átomo	Sitio	$x \pm 0.0001$	$y \pm 0.0001$	$z \pm 0.0001$
La	4c	0.5400	0.2500	0.5130
Bi	4c	0.5150	0.2500	0.5130
Fe	4b	0.5000	0.000	0.0000
$O_1$	4c	-0.0122	0.2500	0.4198
$O_2$	8d	0.2881	0.0401	0.7099

**Tabla 4-3.:** Posiciones atómicas para el  $LaBiFe_2O_6$ .

El factor de tolerancia obtenido fue inferior a 1, ver tabla (4-2) con lo cual se puede inferir que la simetría del sistema es baja. Esto se debe a que el catión A tiene un radio iónico menor al catión A', así para este compuesto tenemos al La como catión A con radio iónico igual a  $1,032 \text{ \AA}$  y el Bi y Fe como cationes A' y M con radios iónicos de  $1.17 \text{ \AA}$  y  $0.58 \text{ \AA}$  respectivamente.

Como en ocasiones el factor de tolerancia en algunas perovskitas no es preciso, se utiliza una



corrección dada por la relación

$$\Phi = \frac{\sqrt{2}r_A}{\frac{r'_A+r_M}{2} + r_X} \quad (4-1)$$

con  $r_A$ ,  $r'_A$ ,  $r_M$  y  $r_X$ <sup>2</sup> los radios iónicos de los cationes en los sitios A, M y M' y los iones en los sitios X respectivamente. De acuerdo a este parámetro si  $\Phi > 1$  el compuesto es cúbico, si  $1 > \Phi > 0.93$  es tetragonal, entre  $0.93 > \Phi > 0.90$  es ortorrómbico y si  $\Phi < 0.90$  es monoclinico [33], para este caso  $\Phi = 0.905$  correspondiente a una fase ortorrómbica.

## 4.2. Refinamiento Rietveld

Al refinar una estructura cristalina por el método Rietveld, se pretende minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y uno calculado, utilizando una estructura aproximada y unos parámetros, que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones dadas por el difractograma, a través de un proceso iterativo, hasta alcanzar una condición de convergencia. La función para minimizar es  $S_y$ , conocida también como función residual y se expresa como

$$S_y = \sum_i W_i |y_i(0) - y_i(c)|^2 \quad (4-2)$$

donde  $y_i(0)$  y  $y_i(c)$  son las intensidades observada y calculada respectivamente del punto  $i$ -ésimo del conjunto de datos y  $W_i$  es el peso asignado a cada punto y depende de la intensidad calculada  $W_i = \frac{1}{y_i(c)}$ . La función residual es una de las más complejas de encontrar cuando se realiza el refinamiento, ya que depende de los valores óptimos de todos los parámetros que aparecen en la simulación, de tal forma que se obtenga el valor mínimo posible, preferiblemente menor a 1.0 [34].

El método generalmente trabaja con dos tipos de parámetros que son ajustables simultáneamente, los parámetros por fase que continen las características microestructurales, físicas y químicas del material estudiado y que son:

- Parámetros de red.
- Posiciones atómicas
- Factores térmicos anisotrópicos e isotrópicos.
- Tamaño del cristalito y microdeformaciones.

<sup>2</sup>El radio iónico del Oxígeno es 1.42 Å

- Factores de escala
- Orientación preferencial
- Ensanchamiento del perfil.

y los globales, que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma y están relacionados con las características del equipo y de la muestra, estos son :

- Corrimiento del cero.
- Perfil instrumental.
- Asimetría del perfil de difracción.
- Fondo y transparencia de la muestra.

#### 4.2.1. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de Rayos X

El patrón de difracción es mostrado punto a punto en un intervalo angular ( $2\theta$ ) tomando en cuenta la zona en donde se encuentran los tipos de difracción y en donde sobre sale el fondo [35]. La intensidad del pico se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (4-3)$$

donde:

- $Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto i-ésimo del patrón de difracción.
- $y_{i,j}$  es la intensidad en el punto i-ésimo del patrón de difracción debido a la fase j-ésima.
- $S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase j.
- $K_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j.
- $L_{k,j}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.

- $F_{k,j}^2$  es el factor de estructura de la fase j.
- $\phi_{kj}(2\theta_i - 2\theta_k)$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_k$  de la fase j.
- $P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.
- $A$ , es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.
- $y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción.

### 4.2.2. Cálculo del factor de estructura

Este factor indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está compuesto por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos de la celda unitaria. Su ecuación es :

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (4-4)$$

donde:

- $F_K$  es el factor de estructura.
- $N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica.
- $f_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo j-ésimo.
- h,k,l son los índices de Miller que producen la difracción.
- $x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.
- $M_j$  está dado como

$$M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (4-5)$$

- $\bar{u}_s^2$  es el desplazamiento cuadrático medio del átomo  $j$  provocado por vibraciones térmicas.
- $B_j = 8\pi^2\bar{u}_s^2$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y se relaciona con la vibración de los átomos originado por el efecto de temperatura.

### 4.2.3. Funciones para modelar el perfil del patrón de difracción

Las funciones que se usan para modelar el pico de difracción se presentan a continuación

a) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_k)^2/H_k^2) \quad (4-6)$$

donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la  $k$ -ésima reflexión.  
 $(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la  $k$ -ésima reflexión.

b) Lorenziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{1 + 4\frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \quad (4-7)$$

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4-8)$$

Esta función es una combinación lineal de la función Gaussiana y Lorentziana, donde  $\eta$  describe si la forma del pico del patrón de difracción es Gaussiano ( $\eta = 0$ ) o Lorentziana ( $\eta = 1$ ) y si  $\eta$  está entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas [35].

Las ecuaciones que describen el modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad (4-9)$$

$N_A$  y  $N_B$  son variables refinables.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan^2 \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4-10)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0,744417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{1/2} \quad (4-11)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3 \quad (4-12)$$

donde:

- H es el ensanchamiento del pico de difracción.
- $\eta$  es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$ .
- $H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana.
- $H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana.

El ensanchamiento total H se obtiene a través del refinamiento de U, V y W que son ensanchamientos instrumentales e  $i_G$  que es el ensanchamiento debido al tamaño del cristal.

#### 4.2.4. Fondo de un patrón de difracción

El fondo  $y_i$  puede ser debido a diferentes factores entre los que se encuentran la presencia de una fase amorfa, la fluorescencia o la señal del soporte. En algunos difractogramas este se puede observar claramente mientras en otros tiende a confundirse con la línea de base, es por eso que para evitar este tipo de confusiones se emplea un polinomio cuyo grado n depende de la complejidad del material. La expresión matemática es:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (4-13)$$

donde:

- $B_m$  son las variables a refinar.
- $2\theta_i$  es el punto del patrón de difracción.
- BKPOS es el origen del polinomio.

### 4.3. Refinamiento con el software GSAS

Para tener resultados confiables al hacer el refinamiento es necesario tener en cuenta los criterios de ajuste. Entre los más utilizados tenemos:

- a) El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ). Se encarga de mostrar el proceso del refinamiento, ya que el numerador de la función contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. La expresión es

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{i(0)} - y_{i(c)})^2}{\sum W_i (y_{i(0)})^2} \right]^{1/2} \quad (4-14)$$

- b) El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La ecuación es:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum (W_i y_{i(0)})^2} \right]^{1/2} \quad (4-15)$$

donde:

N es el número de datos observados.

P es el número de parámetros a refinar.

$W_i$  es el peso asignado.

$y_{i(0)}$  es la intensidad observada en el paso i.

- c) El ajuste de la bondad ( $\chi^2$ ). Este criterio indica qué tan bueno fue el refinamiento cuyo valor debe estar entre 1 y 2.3. Su expresión es definida como :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4-16)$$

donde:

$R_{wp}$  es el residuo del patrón pesado.

$R_{exp}$  es el residuo del valor esperado.

- d) Residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ). Indica la calidad del modelo en cuanto a los parámetros cristalográficos. Su expresión es :

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(0)} - y_{k(c)}|}{\sum y_{k(0)}} \quad (4-17)$$

donde:

$y_{k(0)}$  es la intensidad observada de la k-ésima reflexión.

$y_{k(c)}$  es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión.

Teniendo en cuenta las variables, parámetros y criterios de ajuste que se deben utilizar para el refinamiento, se hace uso del software GSAS, en donde podemos obtener con mayor precisión los parámetros cristalográficos, volumen de la celda, posiciones atómicas y/o aparición de impurezas y otras fases si las hay.

GSAS en conjunto con su interface gráfica (EXPGUI) carga tres archivos generados por el programa. El primero de ellos contiene los datos de intensidades por fila, el segundo con extensiones CIF o CEL contiene todos los parámetros estructurales y la información cristalográfica y el tercero con extensión PRM contiene los parámetros instrumentales iniciales necesarios para el refinamiento [23].

En el EXPGUI, encontramos una pestaña llamada Phase que realiza la lectura del archivo que contiene los parámetros estructurales y donde se pueden realizar modificaciones de los parámetros de red, posiciones atómicas, fracciones de peso y Uiso.

Una vez introducidos los parámetros a refinar se hará continuo uso de las pestañas POW-PREF que prepara los rangos donde contribuyen las diferentes reflexiones para realizar el análisis por mínimos cuadrados, GENLES que realiza la minimización por mínimos cuadrados y LIVEPLOT que muestra el difractograma experimental comparado con el calculado, así como el background y la curva de diferencia alcanzada después de una serie de ciclos [36].

## 4.4. Análisis estructural

La perovskita  $LaBiFe_2O_6$  después del proceso de refinamiento y una indexación adecuada presenta un sistema ortorrómbico de grupo espacial Pnma (#62) con los siguientes parámetros cristalográficos (ver tabla 4-4).

Parámetros de red	Ángulos	Grupo espacial	Volumen celda unidad
a=5.5961 Å b=7.8444 Å c=5.5583 Å	$\alpha = 90^0$ $\beta = 90^0$ $\gamma = 90^0$	Pnma (#62)	243.816 Å <sup>3</sup>

**Tabla 4-4.:** Parámetros cristalográficos obtenidos a través del refinamiento.

Átomo	Sitio	x±0.0001	y±0.0001	z±0.0001
La	4c	0.5016	0.2500	0.4948
Bi	4c	0.5016	0.2500	0.4948
Fe	4b	0.0000	0.000	0.5000
O <sub>1</sub>	4c	1.0822	0.2500	0.5860
O <sub>2</sub>	8d	0.2598	0.0105	0.7889

**Tabla 4-5.:** Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para el  $LaBiFe_2O_6$ .

Con respecto al grupo espacial, la letra P corresponde a una celda primitiva, nm indica planos verticales contenidos en el eje  $b$ , con m como plano de reflexión y a indica un deslizamiento axial sobre el eje  $a$  o plano de simetría con una reflexión seguida de una traslación.

Comparando los parámetros y posiciones atómicas obtenidos mediante el SPuDS y el refinamiento (ver tablas 4-1, 4-4, 4-3 y 4-5) se evidencia un cambio, aunque pequeño, tanto en los parámetros como en las posiciones, lo cual se debe a que la estructura busca la mayor simetría posible acomodando sus átomos para que tenga la fase apropiada correspondiente.

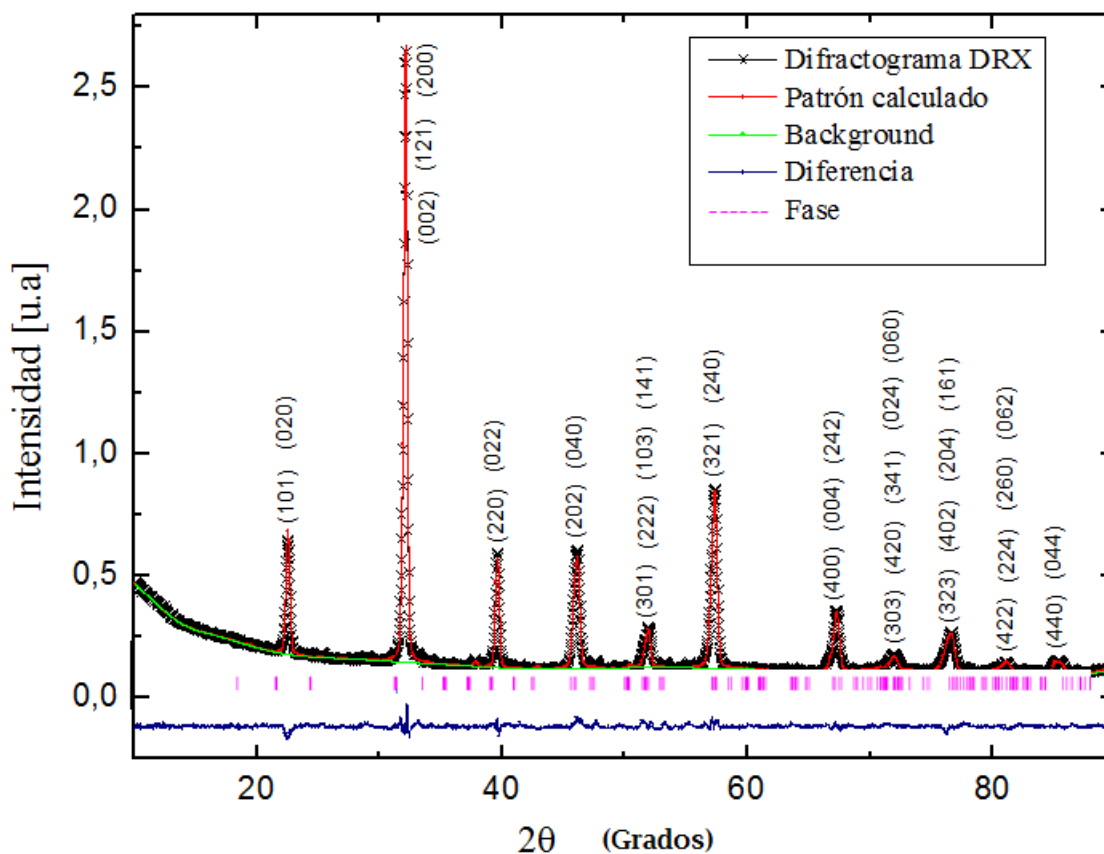
Otro de los factores que afecta la variación de los parámetros de red tiene que ver con las microtensiones que ha sufrido la muestra debido a esfuerzos externos o impurezas, entre otros. Estas tensiones, que generalmente son internas, provocan una deformación entre los planos cristalinos y se pueden presentar a nivel macroscópico y microscópico [34]. A nivel macroscópico la deformación se presenta como homogénea y produce un corrimiento de los picos. A nivel microscópico, la deformación no es homogénea, provocando un ensanchamiento del perfil que se debe a factores mencionados en líneas atrás y a efectos del equipo (ver figura 4-2).

También es importante tener en cuenta que debido al cambio en los parámetros de red el volumen por celda unidad cambia. Para este caso se redujo en un 0.36 % después del refinamiento (ver tablas 4-2 y 4-4).

El resultado del refinamiento se observa en la gráfica (4-4), donde se muestra la comparación entre el patrón calculado y el patrón observado y sus correspondientes índices de Miller



asociados a cada plano. Al observar la coincidencia entre los dos patrones vemos resultados satisfactorios, los cuales son comprobados con los resultados del refinamiento obtenido después de 1264 ciclos y para 44 variables con valores de  $\chi^2=2.865$  y  $R_F^2=5.68\%$ , que se sitúa dentro del rango establecido.

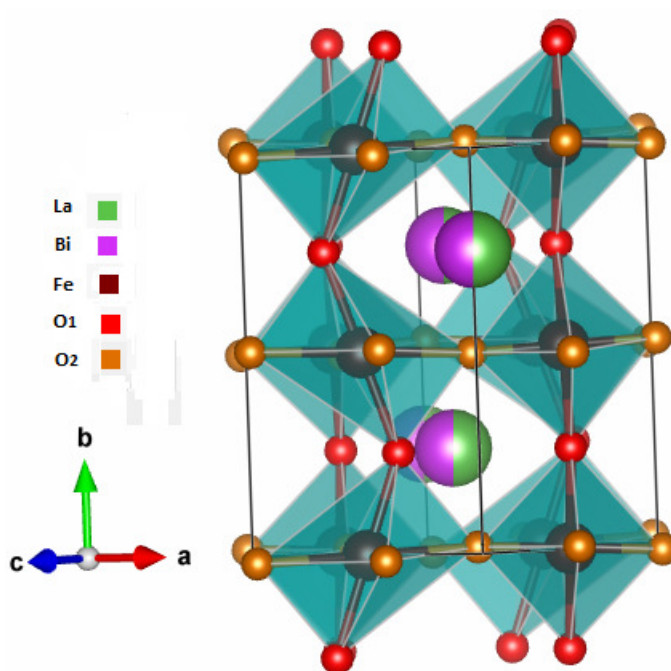


**Figura 4-4.:** Patrón de difracción obtenido a través del refinamiento para la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  con una temperatura de  $835^{\circ}C$ .

Con los parámetros obtenidos a través del refinamiento GSAS (ver tabla 4-4) se grafica la estructura para  $LaBiFe_2O_6$  a través del programa VESTA (Figuras 4-5 y 4-6).

En la figura 4-5 se puede evidenciar la formación de los octaedros en cuyo centro encontramos un átomo de Fe para cada uno correspondiente al catión B. Estos octaedros presentan una leve inclinación ya que las longitudes de los enlaces se encuentran bajo la acción de fuerzas, tales que entre el catión y el anión ( $A - O$ ) y ( $A' - O$ ) hay una fuerza de tensión y entre ( $B - O$ ), hay una fuerza de compresión, produciendo una baja simetría [4].

Otra forma de determinar que la simetría del sistema es baja es respecto al factor de tolerancia, ya que si  $t < 1$ , los cationes A y A' tienen un mayor radio atómico que el catión B, como es el caso de este compuesto (ver tabla 4-6).



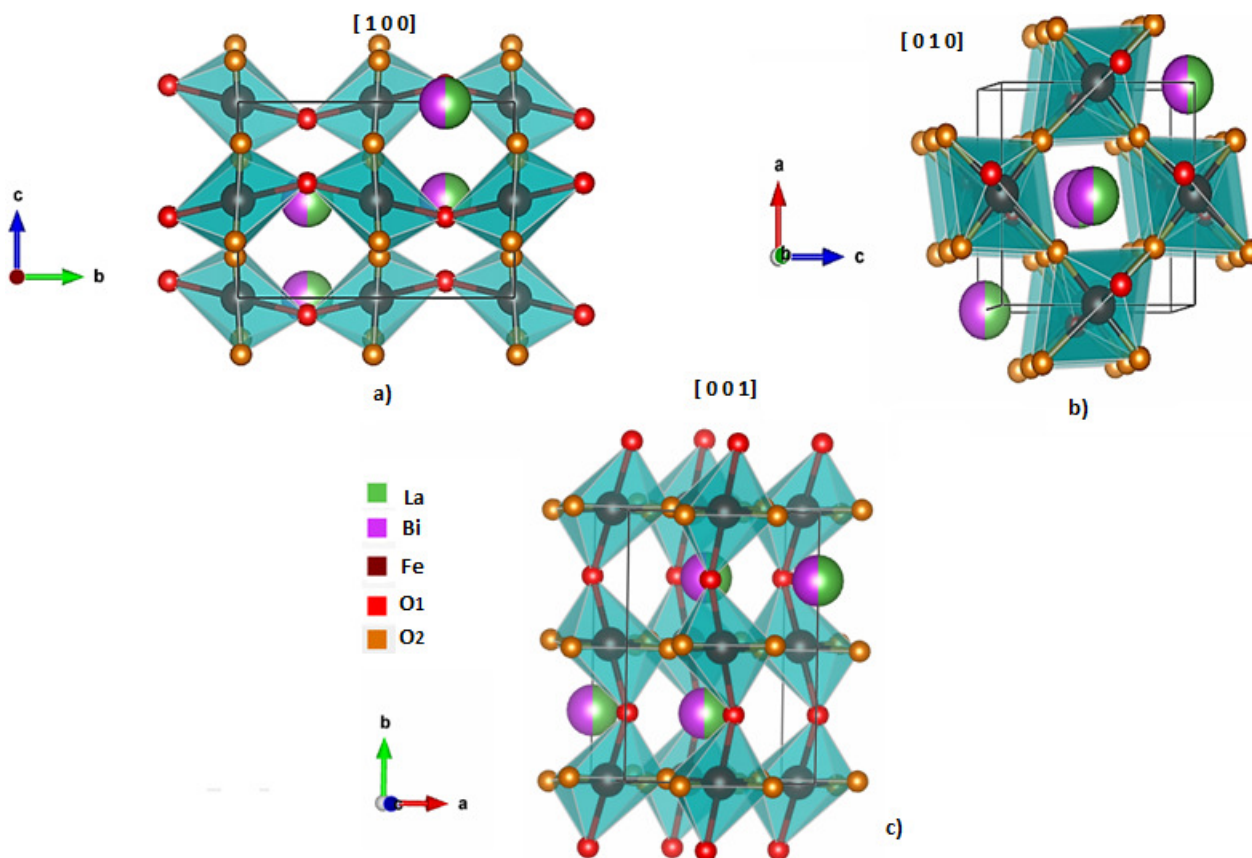
**Figura 4-5.:** Estructura tipo perovskita doble construida a partir de los parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld y el programa Vesta.

Perovskita	Átomos	Radio atómico (Å)	Radio iónico (Å)
$AA'B_2O_6$	La	1.88	1.032
	Bi	1.82	1.17
	Fe	1.26	0.58
	O	0.80	0.80

**Tabla 4-6.:** Radios iónicos y atómicos para el  $LaBiFe_2O_6$ .

De esta manera, como el Fe es demasiado pequeño con relación al La y Bi, los octaedros cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran, ocasionando que la estructura colapse alrededor de los cationes de La y Bi, bajando la simetría, hecho que también depende de la estructura y composición. Este suceso en la estructura se conoce como distorsión y se nota según Glazer para este sistema como  $a^- b^+ a^-$  lo cual indica que los octaedros del plano [100] están en desfase con los del plano [010] y a su vez los octaedros del plano [010] están en desfase con los octaedros del plano [001] (ver figura 4-6).

Haciendo el análisis detallado de la rotación de los octaedros debido a los enlaces de  $Fe - O_1 - Fe$  y de  $Fe - O_2 - Fe$  estos reducen el tamaño de la cavidad entre el cation de La y Bi con los aniones de Oxígeno como se muestra en la figura (4-6 a) lo cual se evidencia en las distancias interatómicas (ver tabla 4-7).



**Figura 4-6.:** Vista desde diferentes planos para la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  a) Vista desde el plano [100] b) Vista desde el plano [010] c) Vista desde el plano [001].

Catión	Anión	M	$D_S$ (Å)	$D_V$ (Å)	Enlaces principales	$\angle_S$	$\angle_V$
Fe	$O(4c)$	x2	2.0155	2.0703	$Fe - O(4c) - Fe$	154.43	142.6161
Fe	$O(8c)$	x2	2.0155	2.1682	$Fe - O(8c) - Fe$	154.75	171.7122

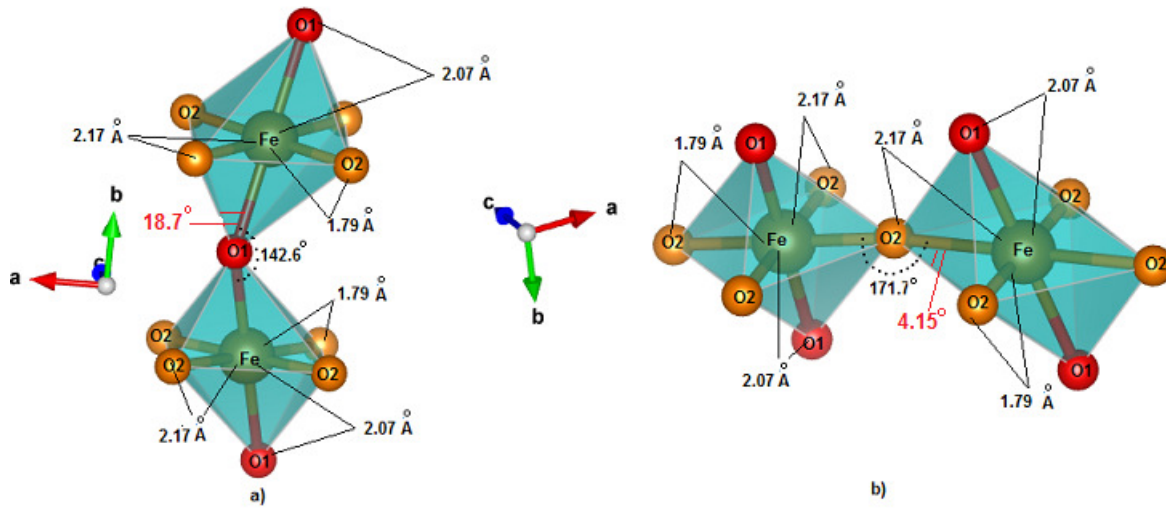
**Tabla 4-7.:** Enlaces y ángulos para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ . Las columnas 4, 5, 7 y 8 representan las distancias y ángulos de enlace medidos por los programas SPuDS y VESTA respectivamente.

Se puede observar que estas distancias muestran una pequeña variación para los enlaces entre el hierro y el oxígeno, ocasionando la inclinación de los octaedros la cual se puede medir cuantitativamente haciendo uso del software VESTA (ver figura 4-7). De esta manera se obtienen valores de 2.073 Å para  $Fe - O_1 - Fe$  y 2.168 Å para  $Fe - O_2 - Fe$ , cuyos ángulos de inclinación fueron calculados a través de las expresiones

$$\angle a = \angle c = \frac{180 - (Fe - O(4c) - Fe)}{2} \quad (4-18)$$

$$\angle c = \frac{180 - (Fe - O(8c) - Fe)}{2} \quad (4-19)$$

con valores debido a la distorsión de los octaedros de  $18.7^\circ$  y  $4.15^\circ$  respectivamente.



**Figura 4-7.:** Ángulos y enlaces debidos a la distorsión para la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ . a) Ángulo axial formado por  $Fe - O_1 - Fe$ . b) Ángulo ecuatorial formado por  $Fe - O_2 - Fe$ .

## 4.5. Tamaño del cristalito

A partir del refinamiento realizado anteriormente, es posible calcular el tamaño del cristalito de la muestra obtenida, ya que el software GSAS, al realizar los cálculos para el ajuste de perfil del patrón experimental y el calculado, hace uso del coeficiente (X) y la función pseudo-Voigt, la cual considera el cono de difracción de Debye Scherrer que está en el ángulo de dispersión de  $2\theta$  y una rendija con altura finita, brindando una buena aproximación de los efectos de simetría de reflexión causada por la divergencia axial [23].

La ecuación utilizada para calcular el tamaño del cristalito está dada como:

$$p = \frac{1800K\lambda}{\pi X} \quad (4-20)$$

donde K es la constante de Scherrer cuyo valor es igual a 0.9,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}^3$  y X es el coeficiente Lorentziano que permite calcular la contribución debido al tamaño de la partícula y que en GSAS está dado por LX (Coeficiente Lorentziano de tamaño de partícula) y Ptec (factor de anisotropía). A partir de estos parámetros se puede calcular el tamaño del cristalito paralelo y perpendicular cuyas ecuaciones respectivas son:

$$p_{\parallel} = \frac{1800K\lambda}{\pi(LX + Ptec)} \quad (4-21)$$

$$p_{\perp} = \frac{1800K\lambda}{\pi(LX)} \quad (4-22)$$

Con las ecuaciones anteriores se calcula el tamaño de cristalito para el compuesto  $LaBiFe_2O_6$ , a través del refinamiento obtenido por el programa GSAS obteniéndose los siguientes valores (ver tabla 4-8).

Compuesto	LX [u.a]	Ptec [u.a]	$P_{\parallel}(nm)$	$p_{\perp}(nm)$	$P_{promedio}(nm)$
$LaBiFe_2O_6$	10.5611	-10.5400	37.648	75.220	56.434

**Tabla 4-8.:** Tamaño del cristalito según el programa GSAS para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ .

Ahora comprobando el valor teórico mediante la ecuación de Scherrer

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4-23)$$

con K aproximadamente 0.9,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  y  $\beta = 0.071$ .

El valor de K representa el factor de forma y se obtiene a partir de la medida de la anchura media del pico de difracción denotada por FWHM la cual es obtenida del difractograma a través de la relación

$$FWHM = \frac{SF \times A}{Altura} \quad (4-24)$$

donde SF es una constante relacionada con la forma del perfil y tiene un valor de 0.85 y A es el área es la suma de la intensidad neta de todos los puntos que forman el pico de difracción [37].  $\beta$  es la ampliación de la línea a la mitad del máximo de intensidad de FWHM, el cual se halla con la relación

<sup>3</sup>Longitud de onda del tubo de Cu, usado en la toma de los difractogramas.

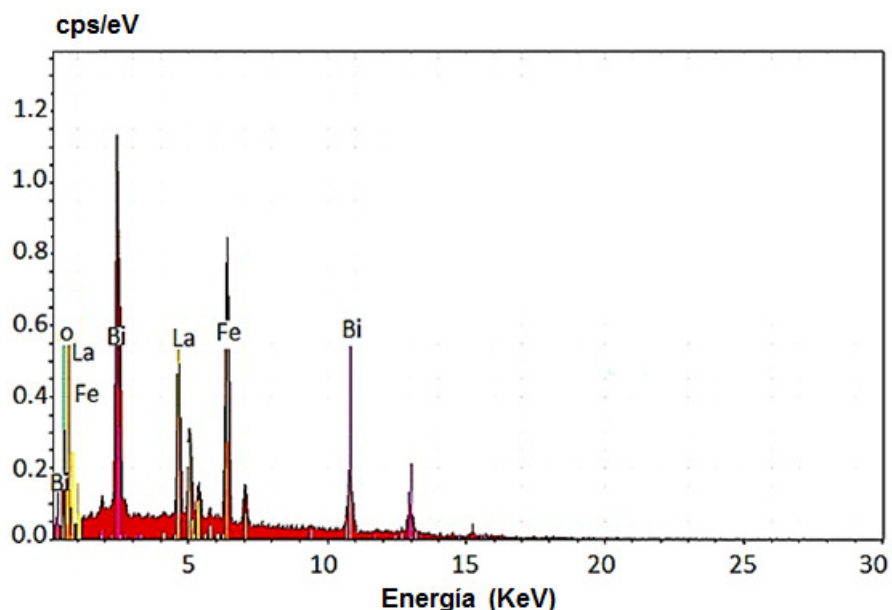
$$\beta = \Delta 2\theta = -2(\Delta d/d)\tan\theta \quad (4-25)$$

donde  $\Delta d/d$  corresponde al cambio fraccional de la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de la ley de Bragg [38].

Finalmente el valor del cristalito encontrado con la ecuación (4-23) fue de 53,6 nm que al compararlo con el obtenido por el refinamiento (Tabla 4-8) difiere en un 5.3 % confirmando el tamaño del cristalito para la muestra.

## 4.6. Análisis morfológico

El análisis morfológico se realiza por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el propósito de obtener la información de los cambios de morfología durante el proceso, así como el tamaño de grano del compuesto.



**Figura 4-8.:** Espectro de energía tomado por SEM para el compuesto  $LaBiFe_2O_6$ .

En primer lugar se hace una comprobación de la composición química a través del cálculos de la masa atómica para cada elemento, la suma de todas las masas atómicas corresponderá al 100 % que es el total del compuesto (ver tabla 4-9).

Elemento	Masa atómica (uma)	%
La	138.91	23.64
Bi	208.98	36.56
$Fe_2$	111.69	21.22
$O_6$	95.994	18.58
Total	555.57	100

**Tabla 4-9.:** Calculo teórico de la composición química para el compuesto  $LaBiFe_2O_6$ .

Con el análisis semicuantitativo del espectro de energía, se puede dar cuenta de la composición química del compuesto, a través de la relación entre el número de cuentas y la energía para cada elemento (ver gráfica 4-8). En este se puede observar que todos los elementos están presentes en el compuesto, que no existe alguna impureza o elemento de otro tipo (ver tabla 4-10).

Elemento	% Experimental	% Teórico
La	23.07	23.64
Bi	35.69	36.56
$Fe_2$	20.71	21.22
$O_6$	18.14	18.58
Total	97.61	100

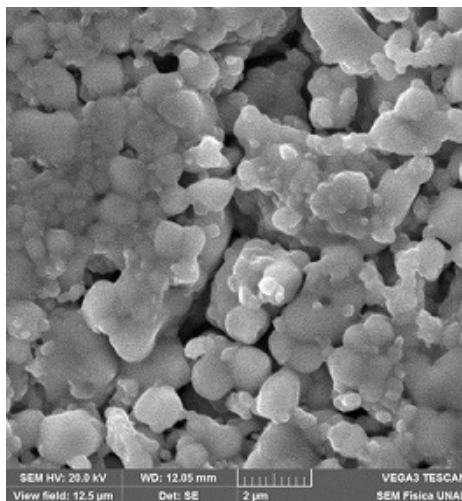
**Tabla 4-10.:** Composición química para el compuesto  $LaBiFe_2O_6$  tomada con SEM.

Por otro lado el Bi es el que tiene mayor presencia en el compuesto como lo muestra el cálculo teórico. Si comparamos los porcentajes iniciales teóricos obtenidos en la tabla (4-9) con los obtenidos después del proceso de sinterización, se evidencia una pérdida aunque pequeña del 2.39 % respecto al compuesto inicial, esto se debe principalmente a factores externos como la manipulación en la elaboración de la perovskita, el macerado, los tratamientos térmicos y a la pérdida de oxígeno que se va dando a medida que la muestra es sometida a altas temperaturas y en especial a que la muestra no es homogénea (ver tabla 4-10). Sin embargo como la técnica nos muestra la energía característica para cada elemento, se puede observar que aunque exista pérdida del material la energía corresponde a cada elemento de la muestra afirmando de esta manera que se trata del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .

En cuanto al análisis de las micrografías de las figuras (4-9 y 4-10), corresponden a la muestra mencionada anteriormente después de haber sido sometida a un tratamiento térmico de

835 °C durante 30 horas.

En la micrografía de la figura (4-9) tomada con una escala de 2  $\mu\text{m}$ , se observa una apilación de granos con tamaño definido de forma no uniforme, alargada de poca porosidad, se evidencia unos puntos blancos en algunos sitios que al realizar el análisis de SEM también contienen los elementos de la perovskita estudiada, indicando que su color diferente se debe a condiciones de carga de la muestra cuando los electrones hacen contacto con la superficie de los granos.



**Figura 4-9.:** Micrografía SEM del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ , tomada con una escala de 2  $\mu\text{m}$ .

Haciendo una toma más detallada de la muestra con una escala de 1  $\mu\text{m}$  (ver figura 4-10), se pueden observar zonas claras las cuales son ricas en  $O_2$ , como se evidencia en el espectro de energía emitido por SEM, ver figura (4-8), zonas oscuras y poros que tienen un mayor espaciamiento. También es notorio el aumento del tamaño de grano y la formación de cuellos, que indican como el proceso de reacción de estado sólido destruye la morfología de los óxidos precursores, produciendo partículas finas y conduciendo a aglomerados.

Es notoria la presencia de unos granos pequeños encima de los granos de mayor tamaño, causado porque al reaccionar el compuesto a la temperatura sometida no se alcanzaron a formar.

A través del Software ImageJ se hace una estadística del tamaño de los granos, una para los de tamaño mayor y otra para los de tamaño menor estimándose como 1.03  $\mu\text{m}$  y 0.3  $\mu\text{m}$  respectivamente (ver gráfica 4-11).



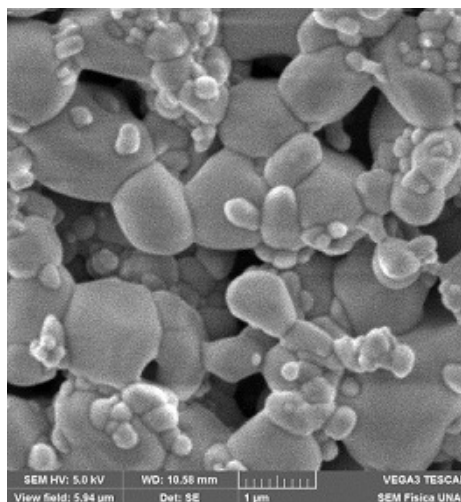


Figura 4-10.: Micrografía SEM del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  tomado con una escala de  $1 \mu\text{m}$ .

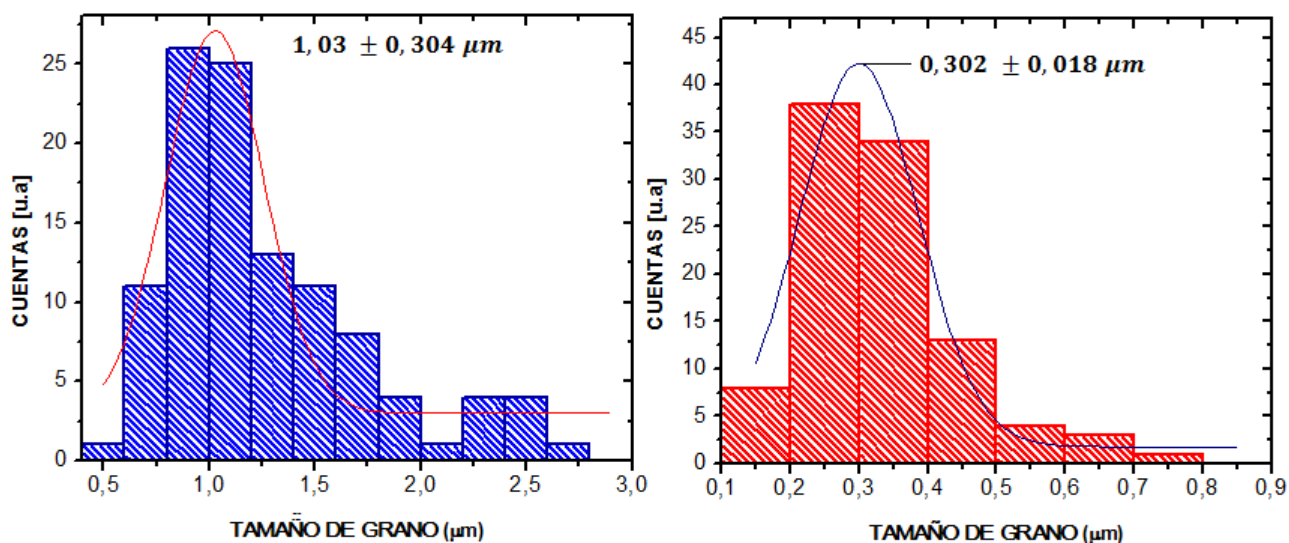


Figura 4-11.: Estimación del tamaño de grano para la muestra de  $LaBiFe_2O_6$ . (Izquierda) tamaño de grano grande. (Derecha) tamaño de grano pequeño.

## 4.7. Caracterización magnética

La muestra de  $LaBiFe_2O_6$  al contener elementos de tierras raras (La) y metales de transición como el (Fe), presenta configuraciones con electrones desapareados en sus últimas capas electrónicas, por tal razón el análisis magnético estará ligado al momento magnético de estos iones.

Los metales de transición se caracterizan por tener el orbital con subnivel d incompleto,

orientados espacialmente como muestra la figura (4-12). La interacción de dos metales de transición con cualquier otro ión se dá a través de los electrones del orbital incompleto más externo, que en este caso corresponde al orbital  $d$ . Si analizamos la configuración electrónica del Fe, este es el que mayor aporte magnético realiza a la estructura. De acuerdo a la teoría del campo cristalino, los iones que están separados unos de otros se comportan como iones libres, pero cuando se encuentran en un sólido se produce un desdoblamiento [39]. Para el caso del Fe, este queda con 6 electrones correspondientes a la capa  $d$ , según lo muestra la configuración electrónica en la siguiente tabla .

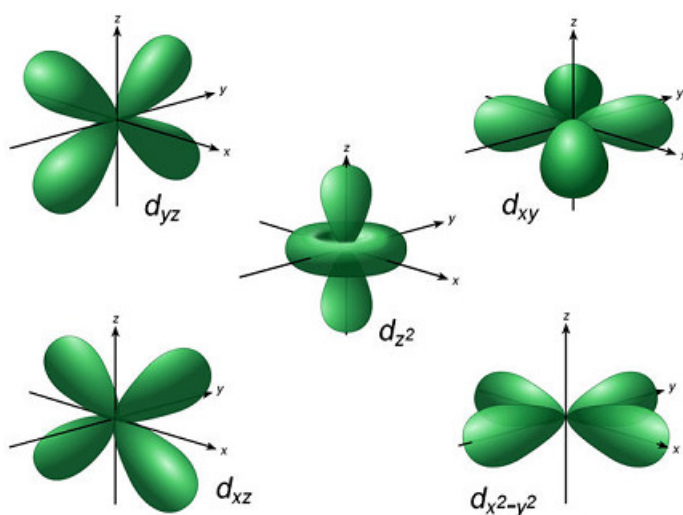


Figura 4-12.: Esquema de los orbitales del subnivel  $d$ .

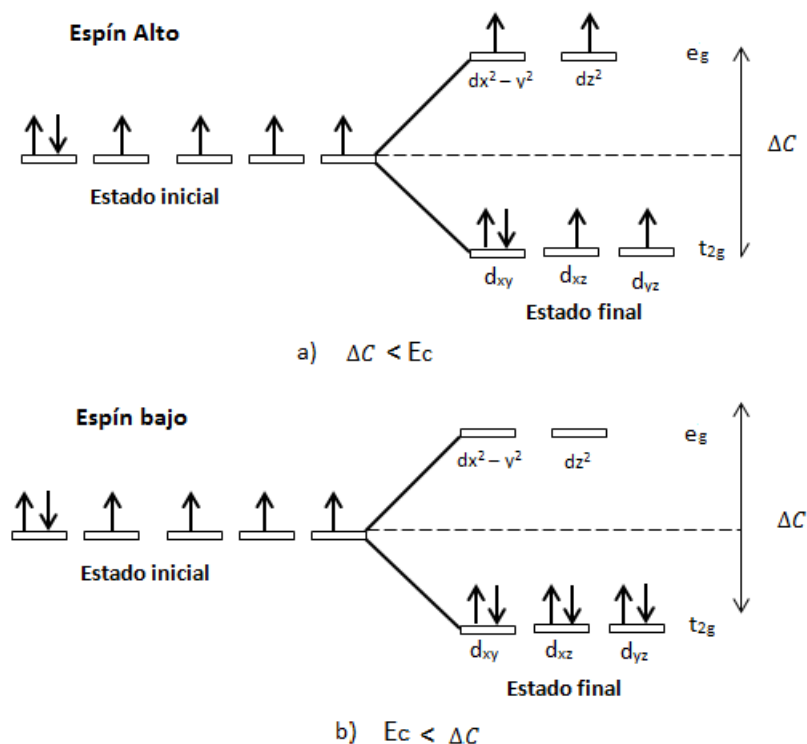
Fe (26)	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^6$
---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabla 4-11.: Configuración electrónica del Fe.

Debido a que los iones de Fe forman octaedros con el  $O$  que está dotado de carga negativa, estos crean un campo cristalino sobre el Fe, desdoblando los niveles energéticos del orbital  $3d$  en un doblete de mayor y menor energía llamados  $e_g$  y  $t_{2g}$  respectivamente.

Teniendo en cuenta la regla de Hund y el principio de Pauli, los electrones se pueden organizar de dos maneras (ver figura 4-13), con configuración de espín alto, figura (4-13 a), en donde la energía de campo de desdoblamiento  $\Delta C$  necesaria para el apareamiento es menor que la energía de espines  $E_s$ . Esta configuración es energéticamente más favorable. Con configuración de espín bajo (ver figura 4-13 b) la contribución energética es menor.

Para el caso de  $Fe^{+3}$ , que es el usado en el compuesto estudiado, la configuración electrónica es (ver tabla 4-12):



**Figura 4-13.:** Desdoblamiento de los orbitales 3d en niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ . a) Configuración de espín alto. b) Configuración de espín bajo.

$Fe^{+3}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^5$
-----------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

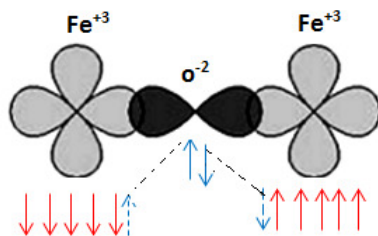
**Tabla 4-12.:** Configuración electrónica del  $Fe^{+3}$ .

Como el  $Fe^{+3}$  es el elemento con mayor aporte magnético, al interactuar con el  $O^{2-}$  hibridiza como se observa en la figura (4-14).

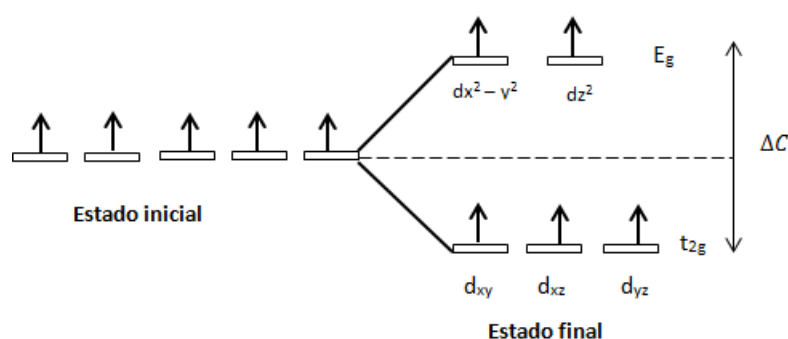
El desdoblamiento de los subniveles de energía se observa en la figura (6-6). Según su ordenamiento de espines, corresponde a un material ferromagnético con espín alto.

### Medidas de magnetización

Al tomar una sustancia y aplicarle un campo magnético externo ( $\mathbf{H}$ ), se genera cierta cantidad de imanación conocida comúnmente como el vector de magnetización  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética. De esta manera, según la forma en que se ordenan los momentos magnéticos atómicos, se pueden generar diferentes propiedades magnéticas en los materiales.



**Figura 4-14.:** Forma de hibridación de los orbitales de  $Fe^{+3}$  con  $O^{-2}$ .



**Figura 4-15.:** Desdoblamiento de los orbitales  $3d$  en niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  para el  $Fe^{+3}$ . Configuración de espín alto.

Para el estudio del comportamiento magnético de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$  se toma una masa de 30 mg. El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) permite obtener isothermas de histéresis magnética y curvas de magnetización en función de la temperatura.

El compuesto presenta las siguientes curvas de histéresis (figuras 4-16, 4-17 y 4-18). Se tomaron medidas con variación de temperatura a 50 K, 220 K y 300 K con el fin de ver el comportamiento magnético del material a temperaturas menores a la ambiente y a temperatura ambiente.

La curva de histéresis de la figura (4-16) muestra que el material posee una magnetización inicial de 0.0927 emu/g, progresivamente va aumentando su magnetización hasta alcanzar una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 0.4552 emu/g con un campo de  $2.9932 \times 10^4$  Oe, presenta una magnetización de remanencia ( $M_R$ ) de 0.1774 emu/g y un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 8382 Oe, al ir aumentando la temperatura a 220 K y 300 K (ver figuras 4-17 y 4-18), se observa que aunque no tiene una magnetización de saturación bien definida, el compuesto tiene un comportamiento en los límites de saturación semejante al de remanencia.

Con el aumento de temperatura su magnetización va disminuyendo al igual que su campo coercitivo, lo cual indica que el material tiene mayor capacidad de almacenamiento magnético a temperaturas bajas, sin embargo este material es de fácil magnetización tanto a temperaturas bajas como a temperatura ambiente (ver tabla 4-13).

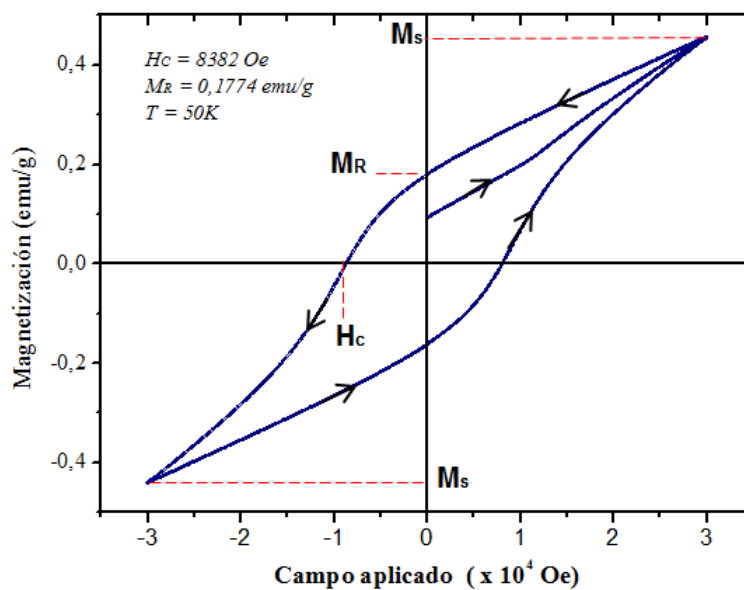


Figura 4-16.: Curva histéresis para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  a temperatura de 50 K.

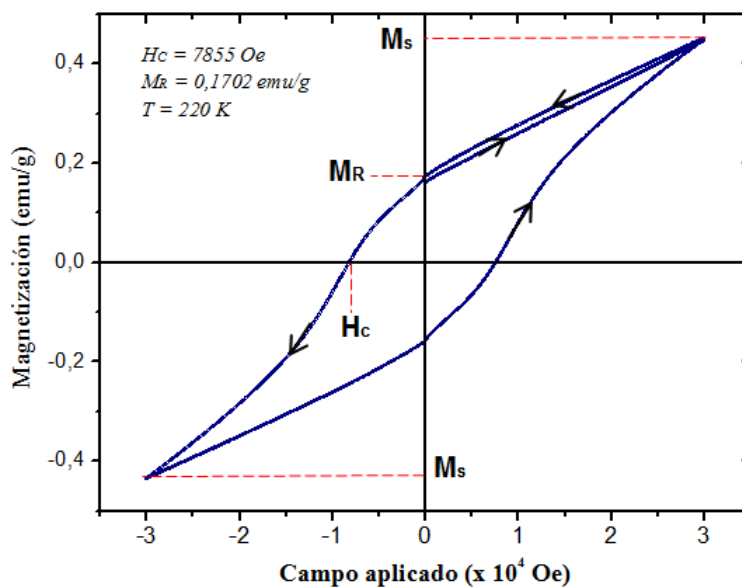
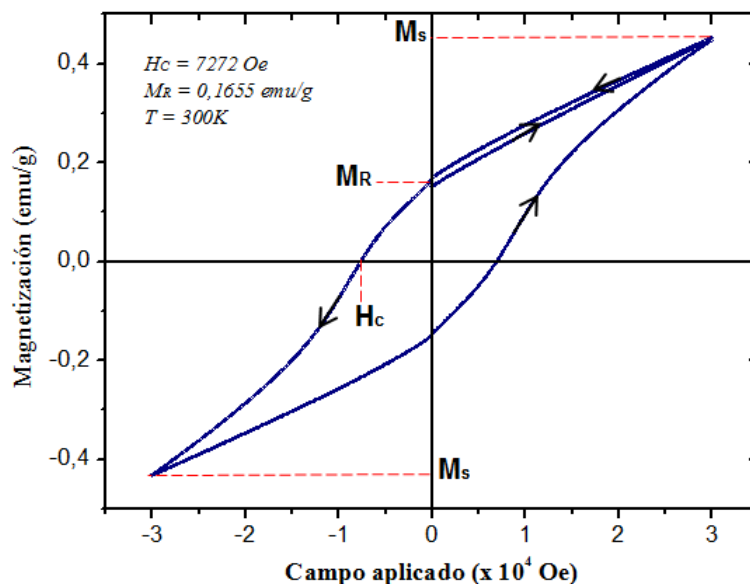


Figura 4-17.: Curva histéresis para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  a temperatura de 220 K.



**Figura 4-18.:** Curva histéresis para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  a temperatura de 300 K.

T (K)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
50	0.4552	0.1774	8332
220	0.4493	0.1702	7855
300	0.4512	0.1655	7272

**Tabla 4-13.:** Datos de magnetización para una muestra de 30 mg de  $LaBiFe_2O_6$ .  $M_s$  (Magnetización de saturación),  $M_r$  (Magnetización de remanencia)  $H_C$  (Campo coercitivo).

Finalmente, debido al comportamiento de sus curvas de histéresis, podemos clasificar el material como magnético duro.

Para un análisis más detallado del comportamiento magnético del compuesto, se realizaron gráficas de magnetización en función de la temperatura con campo aplicado constante de 500 Oe, 2000 Oe y 10000 Oe en el modo Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) con el fin de mirar el comportamiento de los dominios magnéticos sin campo aplicado cuando el sistema es enfriado a la temperatura mínima posible y se va incrementando su temperatura y luego el comportamiento, a altas temperaturas, (para este caso desde la temperatura ambiente), cuando se le aplica un campo constante y la muestra se va enfriando. A continuación se hará una discusión sobre la diferencia de comportamiento magnético para el modo ZFC y FC.

### Diferencia entre la respuesta ZFC y FC

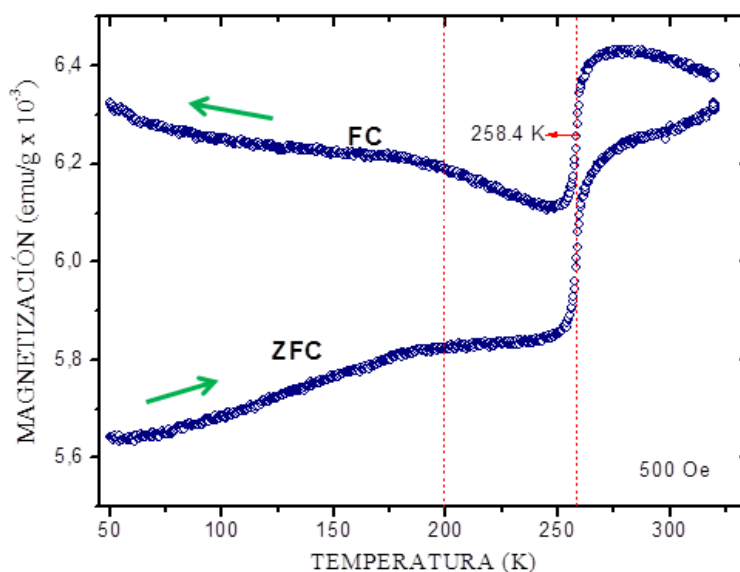
En materiales perfectamente ordenados, como los monocristales sin defectos, podría esperarse que las respuestas de susceptibilidad de ZFC y FC fueran idénticas. Sin embargo, en nuestro caso, para el material de  $LaBiFe_2O_6$ , se tiene una estructura perovskita compleja con distorsiones octaédricas, conforme se mencionó en la (sección 4.4), figuras (4-5, y 4-7) con los cationes de  $Fe^{+3}$  situados en los centros de los octaedros y se espera que los cationes de  $La^{+3}$  y  $Bi^{+3}$  se encuentren alternadamente ubicados a lo largo de los ejes estructurales del material. Por otro lado, los cationes de  $La^{+3}$  y  $Bi^{+3}$  pueden no estar perfectamente ordenados dentro de las estructuras de los cristalitos que conforman los granos policristalinos del material. Esta situación es conocida como desorden catiónico y tiene implicaciones sobre la respuesta de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, ya que la misma ahora depende del procedimiento de su medida.

La ocurrencia del desorden catiónico involucra frustración entre las interacciones de los diversos espines y dominios magnéticos del sistema, como ocurre en los materiales conocidos como vidrios de espín, los cuales se identifican por el carácter aleatorio de las interacciones entre los momentos magnéticos y por la competición entre las mismas. El desorden catiónico influye en la diferencia que resulta en mediciones de susceptibilidad magnética entre los procedimientos Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC).

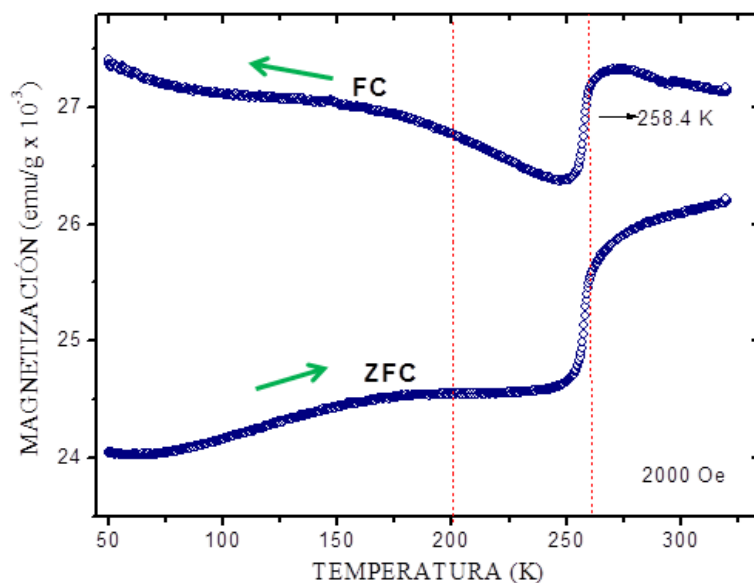
En el primero, la muestra se enfría en ausencia de campo magnético, lo cual facilita el congelamiento de la distribución aleatoria y desordenada de los espines magnéticos y se mide aumentando la temperatura (ver gráficas 4-19, 4-20 y 4-21).

El congelamiento se observa debido a que la escala de tiempo de la medición de la susceptibilidad es del orden de 0.01 s, siendo menor que la escala de fluctuación de los momentos magnéticos en respuesta a la aplicación del campo. Así, se crea la frustración debido a la imposibilidad para satisfacer simultáneamente el acoplamiento entre interacciones y se originan estados magnéticos metaestables [40], que solo van desapareciendo a medida que se aumenta la temperatura hasta valores cercanos a la temperatura de Curie ( $T_c$ ), a partir de la cual el sistema se torna paramagnético.

En la segunda etapa (FC), se enfría el sistema en presencia de campo magnético y se mide la susceptibilidad en el proceso. En este caso, debido a la energía térmica suministrada por la temperatura, es fácil que el campo aplicado oriente los espines paramagnéticos del sistema de modo que, al formarse los dominios magnéticos en la temperatura de Curie, no exista aleatoriedad en la distribución de los momentos magnéticos de los mismos, ocasionando que la respuesta sea puramente ferromagnética y siguiendo un comportamiento de susceptibilidad diferente (generalmente mayor) que el observado durante el procedimiento ZFC.



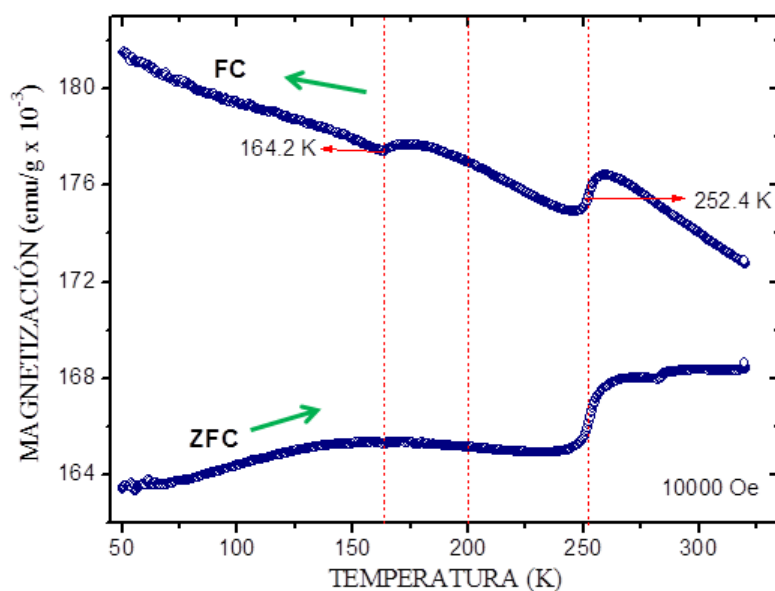
**Figura 4-19.:** Curva de magnetización en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 500 Oe.



**Figura 4-20.:** Curva de magnetización en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 2000 Oe.

Como la temperatura crítica ocurre para valores de temperatura mayores que la temperatura ambiente, no es posible determinar experimentalmente el valor de la temperatura de irreversibilidad.





**Figura 4-21.:** Curva de magnetización en función de la temperatura para el compuesto de  $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$  con campo constante de 10000 Oe.

Las gráficas (4-19, 4-20 y 4-21), muestran un aumento de su magnetización a diferentes temperaturas ya que existe un ordenamiento de sus dominios magnéticos cada vez más definido. A temperatura ambiente, el momento magnético presenta un valor 1.032 veces mayor cuando se aplica campo que en ausencia del mismo, donde nuevamente se comprueba la facilidad de magnetización del material (ver tablas 4-14

Magnetización x $10^{-3}$ (emu/g)							
Modo ZFC				Modo FC			
T (K)	500 (Oe)	2000 (Oe)	10000 (Oe)	T (K)	500 (Oe)	2000 (Oe)	10000 (Oe)
50	5.64	24.1	163.4	50	6.32	27.4	181.5
220	5.83	24.5	164.9	220	6.15	26.6	175.9
300	6.27	26.1	168.4	300	6.41	27.2	174.1

**Tabla 4-14.:** Datos de magnetización para una muestra de 30 mg de  $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$ .

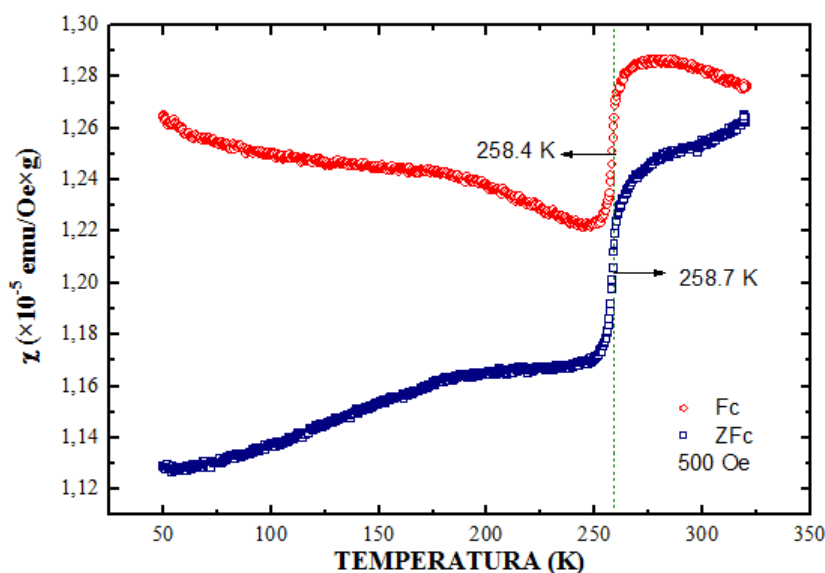
De acuerdo a la configuración electrónica, para el compuesto se puede calcular el momento efectivo total a través de la siguiente expresión

$$\mu_{eff} = \sqrt{(\mu_{La})^2 + (\mu_{Bi})^2 + 2(\mu_{Fe})^2 + 6(\mu_O)^2} \quad (4-26)$$

cuyo valor corresponde a  $12.25 \mu_B$ . La tabla (4-15) muestra la configuración electrónica y el momento efectivo para cada átomo.

Ion	Configuración electrónica	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ] (Calculado)
La <sup>+3</sup>	[Xe] 5p <sup>6</sup>	2.83
Bi <sup>+3</sup>	[Xe] 5p <sup>10</sup>	4.90
Fe <sup>+3</sup>	[Ar] 3d <sup>5</sup>	5.92
O <sup>-2</sup>	2p <sup>6</sup>	2.83

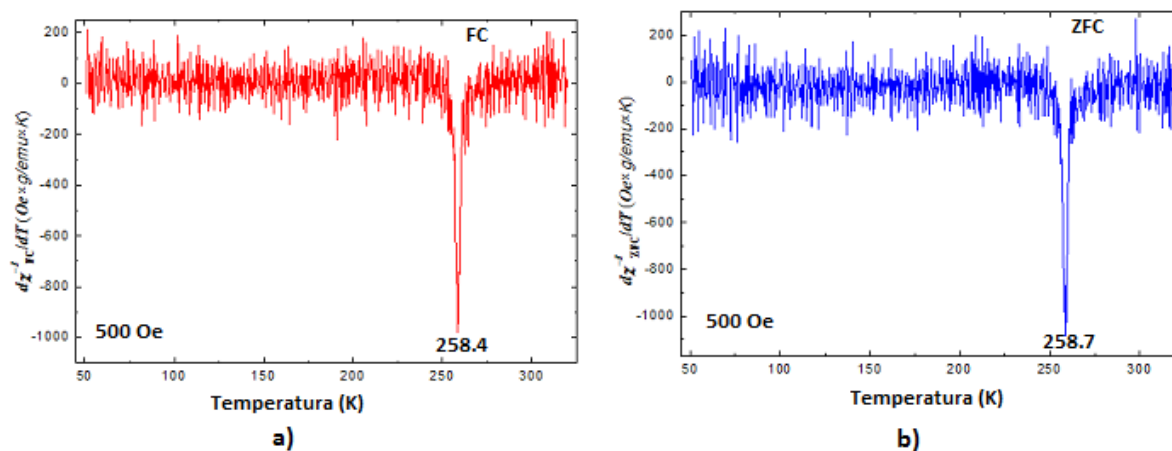
**Tabla 4-15.:** Configuración electrónica y momento magnético efectivo para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .



**Figura 4-22.:** Curva de susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 500 Oe.

Para determinar la temperatura de transición, en donde el compuesto presenta un comportamiento anómalo, fue necesario realizar las derivadas de la susceptibilidad para cada campo aplicado, donde se muestra el pico bien definido en donde ocurre la anomalía (ver gráficas 4-23 4-25 y 4-27).

Existe un rango de temperatura entre 258.1 K y 258.4 K en el cual el compuesto presenta un comportamiento anómalo en cada uno de los campos aplicados (gráficas 4-22 4-24 y 4-26). Esto se observa ya que en las curvas ZFC y FC de susceptibilidad en función de la temperatura para intensidades de campos magnéticos de 500 Oe, 2000 Oe y 10000 Oe ocurre una transición para la cual, al disminuir la temperatura, tiene lugar una caída abrupta en el momento magnético. Por otro lado, no todos los dominios ferromagnéticos se desorientan con respecto a la alineación del campo aplicado, ya que a temperaturas inmediatamente



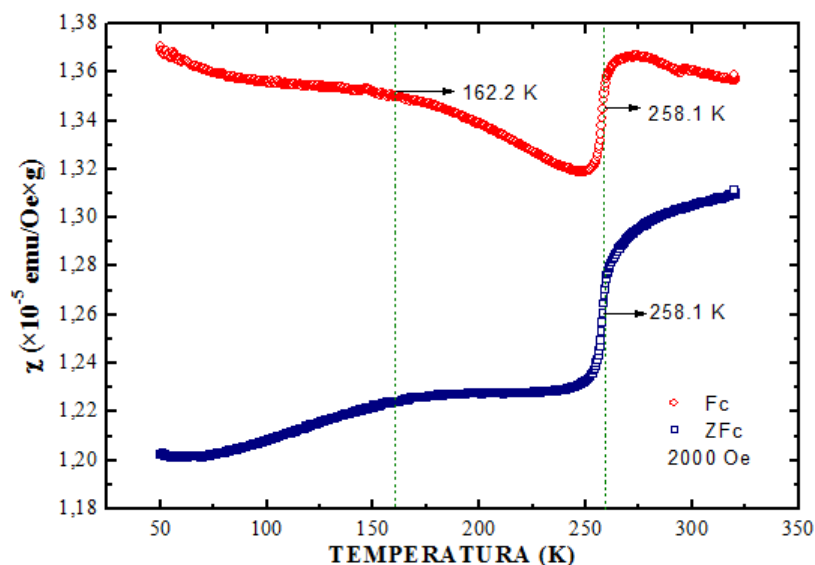
**Figura 4-23.:** Inversa de la derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 500 Oe. a) Con campo aplicado modo FC. b) Sin campo aplicado modo ZFC.

inferiores a este rango, la susceptibilidad empieza a aumentar nuevamente hasta alcanzar, en  $T = 50$  K, valores próximos de los observados a temperatura ambiente. Existen tres posibles causas para la ocurrencia de este comportamiento anómalo, todas ellas relacionadas con anisotropía magnetocristalina, anisotropía de forma y anisotropía de estrés.

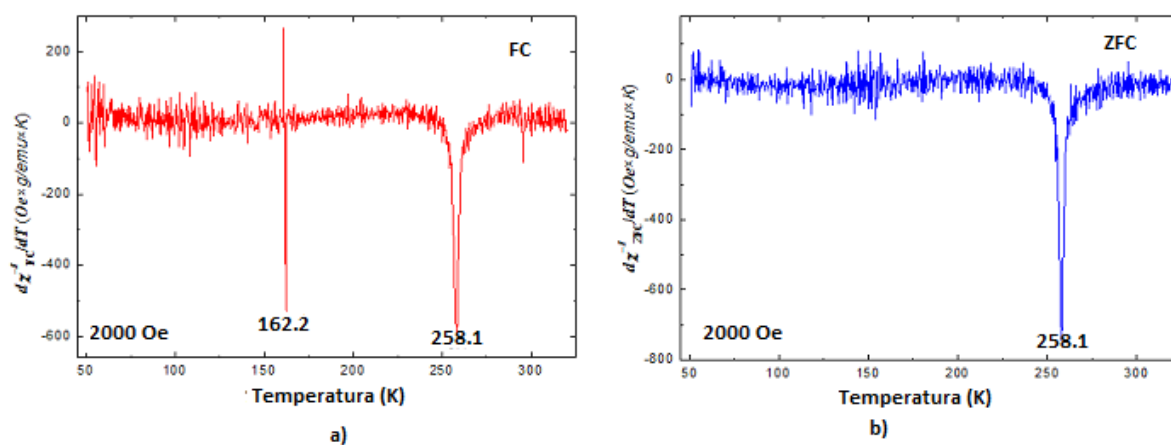
La primera, anisotropía magnetocristalina, tiene lugar en el proceso de magnetización del material, el corrimiento de las paredes de dominios de espines magnéticos generan contribuciones que no están en la dirección de fácil magnetización de la estructura, definida como la dirección de magnetización espontánea de los dominios magnéticos en estado desmagnetizado [41]. Este comportamiento puede originar una caída abrupta de la susceptibilidad magnética y una eventual disminución en la magnetización de saturación del material (ver figuras de la 4-22 a la 4-27).

Como en este caso la estructura de la celda unitaria del cristal está formada por ocho paralelepípedos conformados por octaedros en cuyos centros subyacen los cationes de los  $Fe^{+3}$ , la disposición direccional de cada octaedro depende de los cationes  $Bi^{+3}$  y  $La^{+3}$  presentes en cada paralelepípedo y, por lo tanto, depende del ordenamiento catiónico. Aún en el caso de ordenamiento catiónico, de una hipotética superestructura, en la que  $Bi^{+3}$  y  $La^{+3}$  se alternan siempre a lo largo de los ejes cristalinos, podría haber dos ejes fáciles de magnetización de los espines debido al  $Fe^{+3}$  (ver figuras 4-5 y 4-7), dando origen a efectos de anisotropía magnetocristalina dentro de los dominios magnéticos.

Esta situación se torna más dramática en el caso de desorden catiónico, ya que la anisotropía es aún mayor, pudiendo, para campos tan altos como los aplicados en el compuesto,



**Figura 4-24.:** Curva de susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 2000 Oe.



**Figura 4-25.:** Inversa de la derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 2000 Oe. a) Con campo aplicado modo FC, b) Sin campo aplicado modo ZFC.

generar rotaciones aleatorias del vector de magnetización entre las diversas subceldas de  $FeO_6$ , creando los llamados dominios de rotación. Esta circunstancia tiene lugar debido a que la energía de anisotropía del cristal eventualmente resulta mayor que la energía debida al campo aplicado, orientando espines en direcciones no fáciles.

El segundo tipo de anisotropía, de forma, puede tener lugar en el caso de las inhomogeneidades morfológicas, suficientemente representativas como las observadas en las figuras (4-9

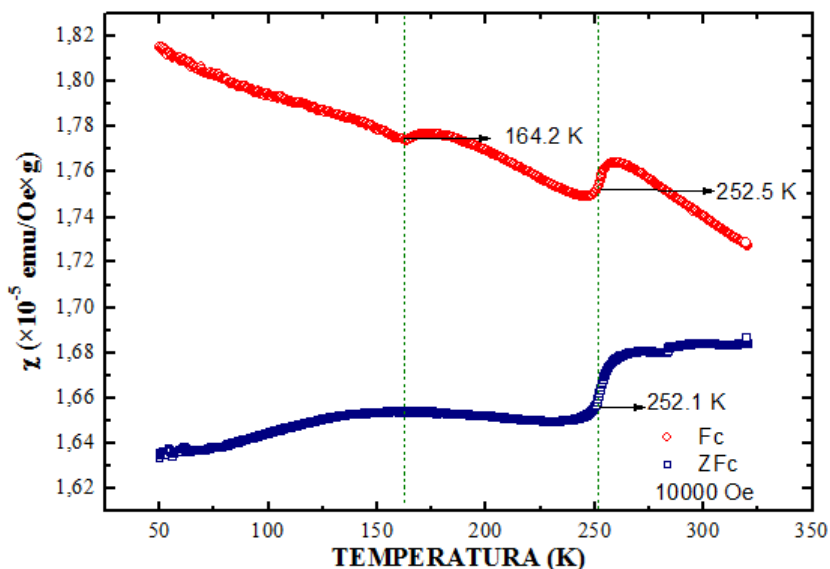


Figura 4-26.: Curva de susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 10000 Oe.

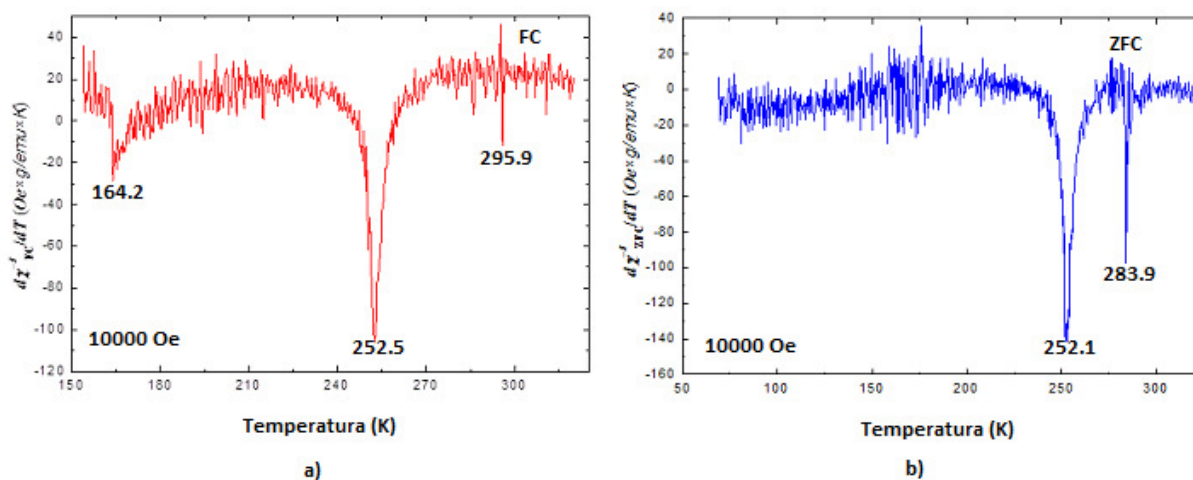


Figura 4-27.: Inversa de la derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  con campo constante de 10000 Oe. a) Con campo aplicado modo FC, b) Sin campo aplicado modo ZFC.

y 4-10). La ocurrencia de dos tipos de grano de tamaños diferenciados podría dar lugar a efectos de magnetización a lo largo de las direcciones cristalográficas debido a las llamadas texturas de hoja y texturas cúbicas que contribuyen a lo que se conoce como el efecto Hopkinson, para el cual se observa experimentalmente una disminución abrupta de la susceptibilidad magnética para valores de temperatura inferiores a la temperatura de Curie [42].

El tercer tipo de anisotropía, de estrés, puede aparecer debido a la ocurrencia de acoplamiento multiferróico en el cual una distorsión elástica produce cambios en la respuesta magnética (magnetoelasticidad) [43].

Los resultados de histéresis ferroeléctrica que se verán en la sección ( 4.8) sugieren que a temperatura ambiente podría presentarse coexistencia entre ferromagnetismo y ferroelectricidad en el material. Sin embargo, la sola coexistencia no garantiza el acoplamiento entre los parámetros de orden ferróicos ( magnetización y polarización). Este acoplamiento, que puede estar asociado a efectos de deformación estructural espontánea, es lo que se conoce como ferroelasticidad, que tendría lugar en  $T= 258$  K, presentando la anomalía de disminución súbita de la susceptibilidad, conforme se observa en las figuras (4-23, 4-25 y 4-27).

Así, la anisotropía de estrés puede presentarse en razón del acoplamiento magnetoelástico, relacionado además, con la anisotropía e inhomogenidad cristalina del material.

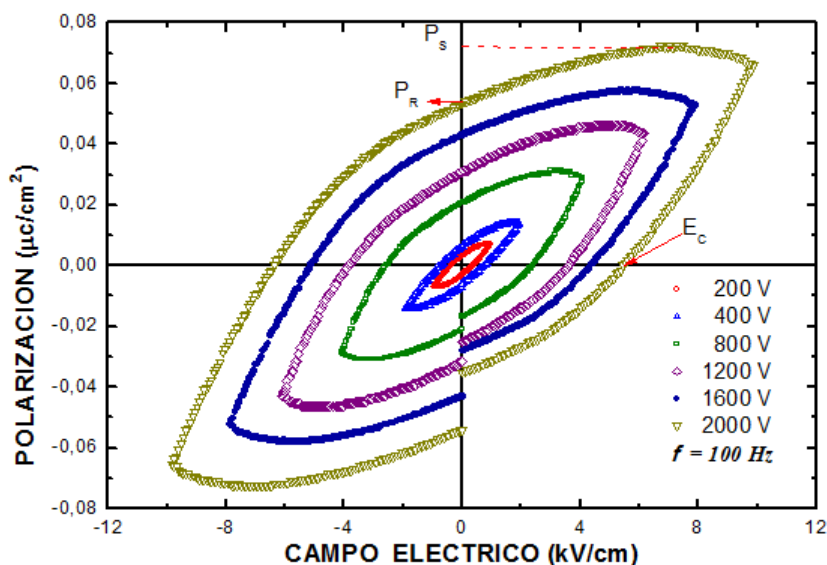
## 4.8. Caracterización eléctrica

Para caracterizar eléctricamente el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ , se realizaron medidas de polarización eléctrica sobre una pastilla de dimensiones de 7 mm de diámetro y 1.2 mm de espesor, con voltajes de 200 V hasta 2000 V, variando de 200 en 200 para una frecuencia de 100 Hz (ver gráfica 4-28).

Las curvas de polarización de la figura (4-28) muestran un comportamiento histerético que sugiere ferroelectricidad en el material. Posee una polarización de saturación  $P_s$  con valores de  $0.701 \times 10^{-2} \mu C/cm^2$  hasta  $7.097 \times 10^{-2} \mu C/cm^2$  para campos de 1 kV/cm y 10 kV/cm respectivamente, mostrando así la alineación de los dipolos eléctricos en el material a medida que el campo aumenta. De la misma manera podemos observar una polarización de remanencia  $P_r$  con valores desde  $0.365 \times 10^{-2} \mu C/cm^2$  hasta  $6.378 \times 10^{-2} \mu C/cm^2$  para campos de 1 kV/cm y 10 kV/cm (ver tabla 4-16). Debido a que las curvas de histéresis no son uniformes se detecta que hay pérdidas dieléctricas cada vez mayores con el aumento del voltaje aplicado.

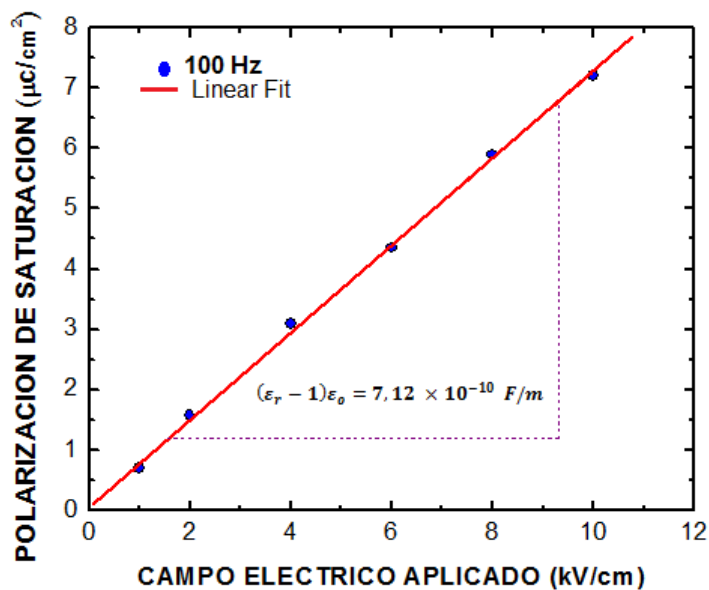
E(kV/cm)	$P_s \times 10^{-2}(\mu C/cm^2)$	$P_r \times 10^{-2}(\mu C/cm^2)$	$E_c$ (kV/cm)
1.00	0.701	0.317	0.365
2.00	1.398	0.633	0.732
4.00	3.112	2.053	2.547
6.00	4.289	3.081	3.820
8.00	5.802	4.272	5.102
10.0	7.097	5.340	6.378

**Tabla 4-16.:** Datos de polarización para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .



**Figura 4-28.:** Curvas de polarización para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  para diferentes voltajes aplicados.

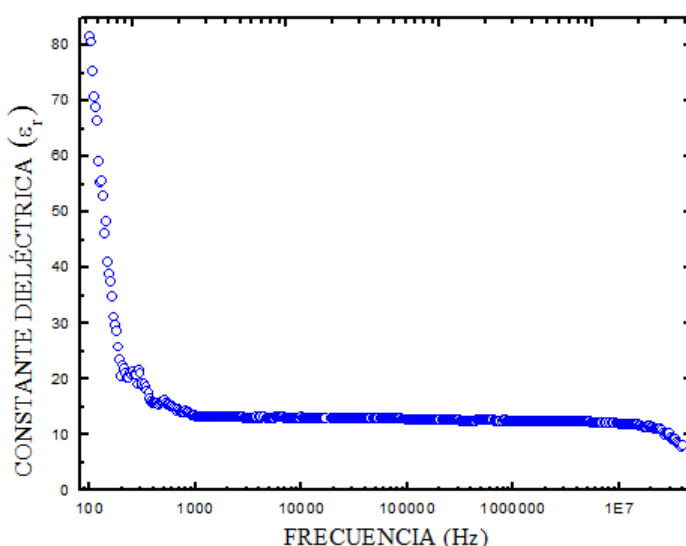
A partir de la relación de la polarización de saturación con el campo magnético aplicado para una frecuencia de 100 Hz, podemos hallar la constante dieléctrica del material tomando la pendiente de la relación lineal (ver gráfica 4-29).



**Figura 4-29.:** Relación entre la polarización de saturación y el campo eléctrico aplicado para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .

Despejando de la relación lineal  $(\epsilon_r - 1) \epsilon_0 = 7.12 \times 10^{-10}$  F/m obtenemos que  $\epsilon_r = 81.45$ , cuyo valor corresponde a la constante dieléctrica del material.

Al hacer las medidas de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias y compararla con el valor obtenido con las curvas de polarización se obtuvo una constante dieléctrica para 100 Hz de 81.52 que confirma el valor encontrado a través de las curvas de polarización (ver gráfica 4-30).



**Figura 4-30.:** Constante dieléctrica en función de la frecuencia para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .

En general el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  muestra que a frecuencias bajas su constante dieléctrica disminuye desde 81.52 hasta 15.66, para valores de frecuencias altas (535 Hz hasta 20 MHz) su constante dieléctrica es igual a 11.50.

## 4.9. Reflectancia Difusa

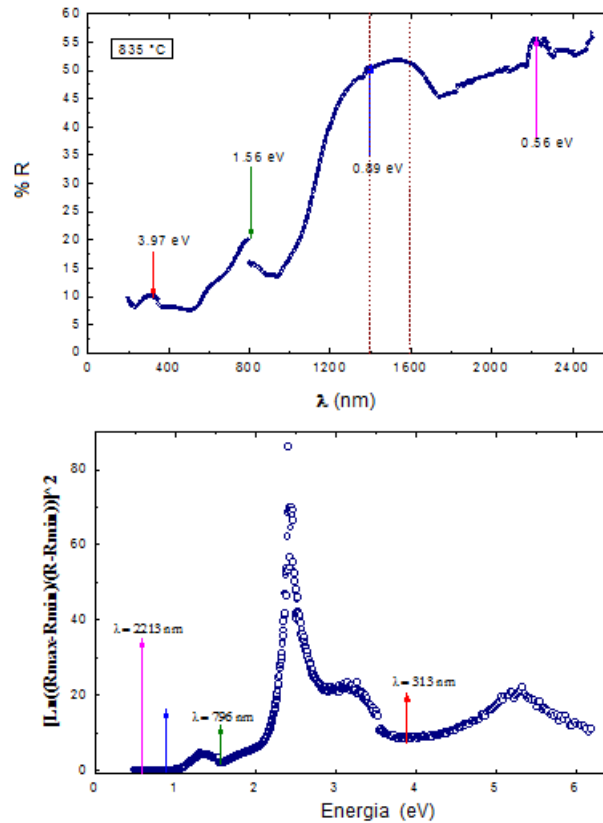
En la figura (4-31) se presenta el espectro de reflectancia difusa. En la misma (parte superior), se observan claramente cuatro picos para las longitudes de onda de 313 nm, 796 nm, 1400 - 1600 nm y 2213 nm. El pico de mayor longitud de onda, es decir el de menor energía, está relacionado con efectos introducidos por la técnica, ya que la misma parece detectar modos de vibración de red debidos al movimiento de la celda completa y no de sus átomos aislados. Los otros tres picos observados, correspondientes a energías de 0.89 eV, 1.56 eV y 3.97 eV (ver figura 4-31 parte inferior), están relacionados con excitaciones electrónicas, debidas a vibraciones simétricas de los enlaces catión-anión dentro de la celda unitaria de la



perovskita. La existencia de estos tres picos en el espectro es esperada para este material en razón de sus características estructurales, ya que la simetría de sus posiciones atómicas en el grupo espacial  $Pnma(62)$ , sugiere una representación irreducible de vibraciones dada por

$$\Gamma = 7A_g(R) + 7B_{1g}(R) + 5B_{1g}(R) + 5B_{2g}(R) + 8A_u(R) + 7B_{1u}(IR) + 9B_{2u}(IR) + 9B_{3u}(IR) \quad (4-27)$$

en donde se presentan los posibles modos de vibración, cinco de ellos mediante espectroscopía Raman, por lo cual son indicados por (R), y tres mediante espectroscopía de Radiación Infraroja, por lo cual se indican por (IR) [44].



**Figura 4-31.:** Medidas de reflectancia para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ . La Parte superior, relaciona el porcentaje de reflectancia y la longitud de onda. La parte inferior muestra la dependencia de la energía para diferentes longitudes de onda.

Las vibraciones que dan origen a los picos observados en el espectro (ver figura 4-31 parte inferior), tienen que ver con las interacciones en los enlaces  $Bi_{6p} - O_{2p}$ ,  $La_{5d} - O_{2p}$  y  $Fe_{3d} - O_{2p}$ , de los cuales, el de mayor energía corresponde al último enlace, ya que la presencia del  $Fe^{+3}$  en el centro de los octaedros, es susceptible de mayor vibración que en los

vértices de los paralelepípedos que conforman la celda unidad del material.

Un detalle interesante tiene que ver con el ensanchamiento del pico intermedio (figura 4-31 superior), el cual podría atribuirse a efectos de reflexión de superficie que resulta del carácter granular del sólido y cuyo efecto es el ensanchamiento de algunas bandas del espectro.

Por otro lado, el mayor interés de este análisis tiene que ver con la estimación experimental de la brecha (gap) de energía del material. Para tal efecto, se ha seguido el siguiente procedimiento:

El estudio de la variación de la intensidad de la dispersión y absorción utiliza la espectroscopía UV-visible-IR, la cual se fundamenta en la absorción electrónica cuando ésta interactúa con la materia. Esta variación es debida principalmente a la reflectancia difusa, definida como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. Como el material no es homogéneo la radiación difusa es semi-isotrópica no polarizada, de esta manera dentro del material se dan dos flujos de radiación difusa, uno propagándose hacia adelante respecto a la dirección de incidencia normal y el otro propagándose en sentido contrario, los cuales surgen de múltiples procesos de dispersión de la radiación incidente sobre los corpúsculos de materia [45] [46].

El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de la reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia, la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz, en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente  $BaSO_4$ ) [47].

El espectro obtenido contiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración debido a las distorsiones espectrales, las cuales hacen que la longitud de onda cambie constantemente durante la medida. De esta manera, la intensidad depende de la absorción de la muestra a una longitud de onda determinada. Para estos casos en donde se encuentran distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk (ver anexo A), la cual permite linealizar los datos estableciendo una relación entre la intensidad y la concentración permitiendo así la estimación del gap de energía.

Para el caso de un semiconductor se hace uso de la ecuación

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (4-28)$$

donde  $\alpha_b$  corresponde al coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía absorbida, B es la constante de absorción,  $E_g$  energía de banda gap y  $n = \frac{1}{2}$  o 2, si la transición es directa o indirecta respectivamente [47].

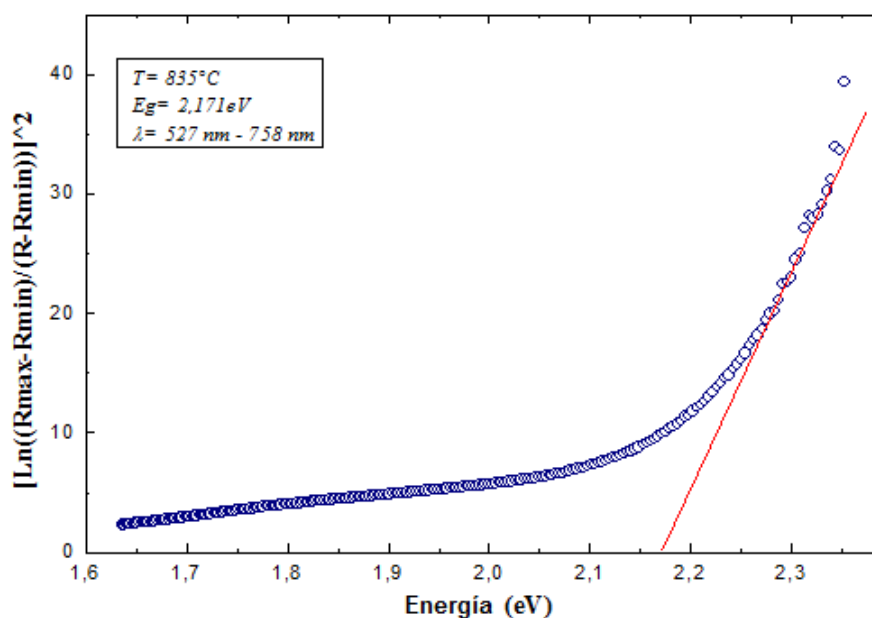
A partir de la ecuación (4-28), cuando el valor de  $\alpha$  es cero, se encuentra, que el valor de la energía absorbida es igual al valor de la energía de la banda gap e igual a

$$\alpha_R = -\ln R \quad (4-29)$$

donde  $R$  es la reflectividad medida respecto a la unidad.

Representando el  $|\ln[(R_{max} - R_{min})/(R - R_{min})]|^2$  frente a  $h\nu$ , se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada. Si se toma la línea base como cero de absorción, el punto de corte de dicha recta con la línea base, representa el valor de la energía de la banda gap (ver figura 4-32).

Con el procedimiento mencionado anteriormente, se encuentra el valor del gap de energía para el material, correspondiente a 2.171 eV, lo cual ubica al material con comportamiento de semiconductor ( ver gráfica 4-32).



**Figura 4-32.:** Medida de reflectancia difusa para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  para longitudes de onda  $\lambda = 527 \text{ nm}$  a  $758 \text{ nm}$ .

# Capítulo 5

## Descripción del programa WIEN2K

El programa WIEN2K se desarrolló en Viena en 1990. Está formado por una colección de programas, cada uno de los cuales realiza una tarea específica. Se fundamenta en las teorías del estado sólido y en la teoría del funcional de densidad (DFT), con las aproximaciones LSDA entre otras, tomando como base el método de ondas planas aumentadas linealizadas con orbitales locales (LAPW + Lo). El lenguaje que utiliza el código es Fortran 90 y requiere para su ejecución un sistema operativo LINUX.

A través de este software se pueden calcular energías, estructura de bandas, densidad de estados, fuerzas (incluido minimización de coordenadas internas), constantes elásticas, interacción espín-orbita, factores de estructura, espectros de emisión, absorción de rayos X, propiedades ópticas y análisis de enlaces con átomos y moléculas entre otros. En este trabajo se hará uso únicamente de los programas que generan la estructura de bandas, la densidad de estados y la energía comparada con el volumen.

### 5.1. Crear un cálculo

Obtenida la estructura de  $LaBiFe_2O_6$  se procede a realizar los cálculos de la teoría (DFT). Para ello se crea un archivo de estructura (Geometry.out), este archivo contiene el grupo espacial al cual pertenece el sistema estudiado, tipo de red cristalina, parámetros de red, elementos de la base con sus correspondientes posiciones, y el radio de las esferas de Muffin Tin (RMT) (ver tablas 5-1 y 5-2). La estructura es posible visualizarla con el programa XcrysDen.

Compuesto	$LaBiFe_2O_6$
Parámetro de celda	a= 10.541 Bohr; b= 14.865 Bohr; c=10.505 Bohr
Grupo espacial	Pnma (62)
Ángulos	$\alpha = 90^0$ ; $\beta = 90^0$ ; $\gamma = 90^0$
Átomos	La(57); Bi(83); Fe(26); O(8)
Radio de Muffin Tin	$RMT_{La} = 2.50$ (u.a) $RMT_{Bi} = 2.50$ (u.a) $RMT_{Fe} = 1.89$ (u.a) $RMT_O = 1.63$ (u.a)

**Tabla 5-1.:** Datos de entrada para la estructura ortorrómbica del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .

Átomo	Sitio	x±0.0001	y±0.0001	z±0.0001
La	4c	0.5016	0.2500	0.4948
Bi	4c	0.5016	0.2500	0.4948
Fe	4b	0.0000	0.000	0.5000
$O_1$	4c	1.0822	0.2500	0.5860
$O_2$	8d	0.2598	0.0105	0.7889

**Tabla 5-2.:** Posiciones atómicas obtenidas a través del refinamiento para el  $LaBiFe_2O_6$ .

Una vez establecidas las condiciones y parámetros a estudiar en la estructura, se realizan dos procesos, correspondientes al ciclo de inicialización y el ciclo de autoconsistencia (SCF) que se explicarán a continuación.

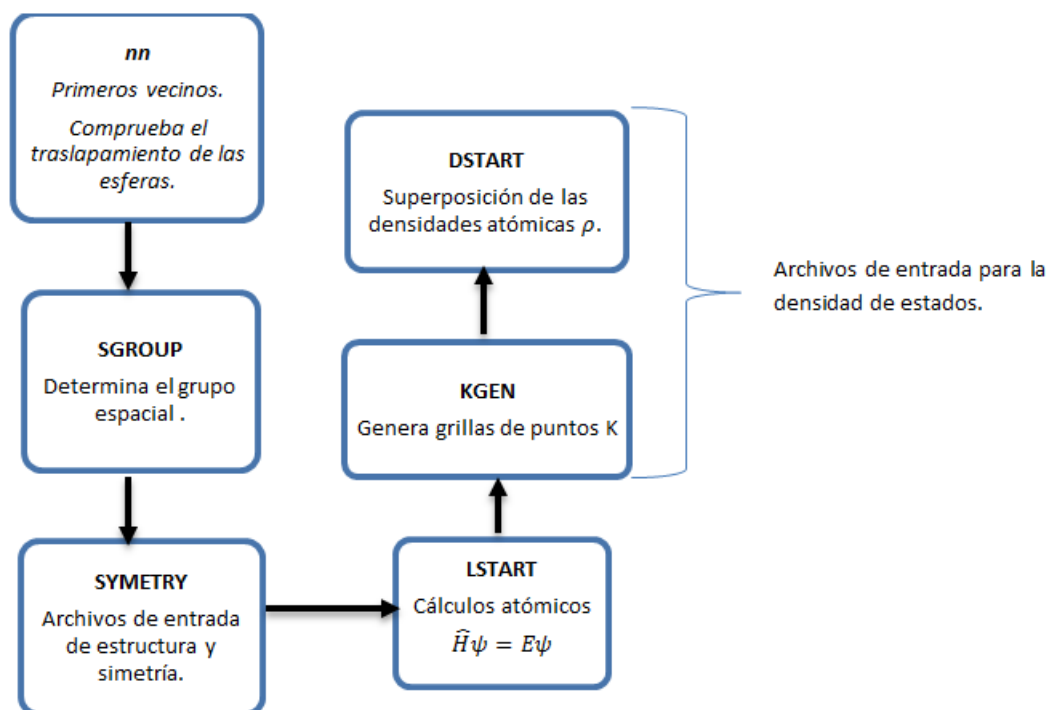
### 5.1.1. Ciclo de inicialización

El ciclo de inicialización es el encargado de calcular la densidad electrónica de la configuración estudiada, tomándola como una superposición de la densidad de los átomos aislados [48]. Esta densidad calculada es tomada como punto de partida para iniciar el ciclo de autoconsistencia.

El ciclo de inicialización esta constituido por un conjunto de programas que son ejecutados uno a uno en el siguiente orden (ver figura 5-1 ). Cada uno de los programas será explicado a continuación.

#### x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en el archivo .struct y verifica que las



**Figura 5-1.:** Flujograma del ciclo de inicialización para el cálculo de DFT con el programa WIEN2K, modificado de la referencia [49].

esferas de Muffin Tin determinadas no se traslapen. En caso de suceder traslape entre las esferas, el programa genera un mensaje de error.

### View outputnn

A través de este programa se verifica para las esferas superpuestas, el número de coordinación y la distancia a vecinos cercanos.

### nn

Este comando verifica que los átomos tienen una disposición espacial realmente equivalente a la cristalografía y eventualmente sugiere una nueva estructura en el archivo, la cual puede ser o no aceptada.

### x sgroup

Con este comando se determina el grupo espacial y grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Utiliza la carga nuclear  $Z$  de cada átomo para distinguir entre átomos diferentes.

### x symmetry

Si en el archivo con extensión **.struct** el número de simetrías es cero el programa *symmetry* genera las operaciones de simetría del grupo puntual. En caso de ser mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las determinadas anteriormente. Es probable que la estructura en el archivo con extensión *struct* – *st* no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo cual el programa genera un archivo para este grupo. De esta manera el programa determina los grupos de puntos o sitios individuales del átomo, las matrices de rotación local y los términos de expansión LM de la densidad y el potencial [21] [50].

### x lstart

Con este programa se generan las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos SCF. Ayuda a determinar la forma en que se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir si son estados del core o de valencia y si son orbitales localizados o no localizados. Al inicializar el programa se debe elegir el potencial de interacción e intercambio que desea aplicar y la energía de corte que separa los estados del core y de valencia. Los autores recomiendan elegir un potencial GGA con energía de corte -6.0 Ry.

### x kgen

Este programa genera una malla o arreglo de vectores K en la zona de Brillouin. Se debe introducir en el programa el número de puntos que deberá generar el programa. Para este caso se eligió  $k=1000$  dentro de la zona de Brillouin.

### x dstart

Con el programa **dstart**, se calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa **lstart**. El programa utiliza los valores de la expansión LM de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial obtenidos en el archivo con extensión **.in1** y **.in2**. Este programa también permite elegir si se desean hacer los cálculos con espín polarizado. Para ello se debe ejecutar el programa eligiendo las opciones **spin-up** y **spin-dn** con las densidades correspondientes del programa **lstart**.

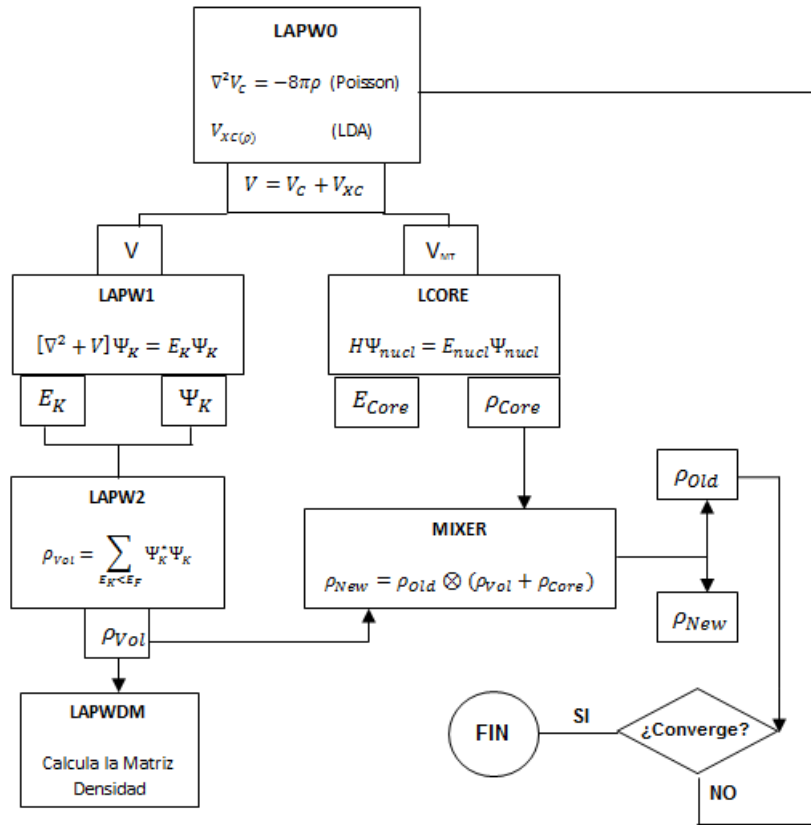
## 5.1.2. Ciclo Autoconsistente (SCF)

Finalizado el proceso de inicialización, se comienza con el ciclo SCF, donde se eligen las opciones para los cálculos con espín polarizado. Este ciclo se encarga de evaluar la convergencia

para la energía, cargas y fuerzas internas en cada iteración. Para este trabajo se utilizó el valor de 0.0001 como criterio de convergencia para los cálculos de la energía total ( ver sección **2.3.7.3**).

La precisión y la velocidad del cálculo dependen de algunos parámetros iniciales como el  $R_kmax$ , que está dado como el producto de  $R_{RMT}K_{max}$ , donde  $R_{RMT}$  es el menor radio de Muffin-Tin considerado en la base y  $K_{max}$ , es la magnitud del vector G de la red recíproca que se asigna para las ondas planas de la región intersticial. Generalmente toma valores entre 0 y 9, entre mayor sea el número mayor será el tamaño de la base, aumentando la precisión y el tiempo del cálculo [48].

Para el cálculo del ciclo SCF se utilizan los siguientes programas (ver figura **5-2**):



**Figura 5-2.:** Flujograma del ciclo autoconsistente para el cálculo de DFT con el programa WIEN2K, modificado de la referencia [49].



## LAPW0

Este programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de correlación e intercambio, utilizando la densidad electrónica (espín) total. El potencial de Coulomb es calculado mediante la ecuación de Poisson, mientras que el de intercambio y correlación es calculado bajo la aproximación GGA (ver figura 5-2).

## LAPW1

Con LAPW1 se calculan las bandas de valencia (vectores y valores propios) a través de la preparación del Hamiltoniano y la matriz de traslape la cual diagonaliza [20].

## LAPW2

Usando los vectores propios obtenidos en LAPW1 el programa LAPW2 calcula las densidades electrónicas de los estados de valencia, la energía de Fermi y la expansión de la densidad de carga electrónica  $\mu_{xc}$  para cada estado ocupado y vector  $k$ . También calcula las densidades parciales de los estados para cada orbital en la base LAPW, correspondiente a los orbitales de valencia para cada átomo [20].

## LCORE

LCORE, se encarga de generar los estados del core con sus correspondientes densidades para la parte esférica del potencial generado, a su vez calcula los valores propios del core y la contribución a las fuerzas atómicas.

## MIXER

El programa MIXER, es el encargado de realizar la mezcla de las densidades de entrada y salida del core, semi-core y los estados de valencia, para generar la densidad total y verificar la condición de normalización para las densidades. En general calcula la energía total y las fuerzas atómicas.

## LAPWDM

Calcula la matriz densidad para los potenciales generados por el programa **ORB** creando un archivo con extensión **.indm**.

Los cálculos con el ciclo SCF concluyen cuando el programa alcanza el criterio de convergencia para la energía y la carga impuesta.

## Análisis de datos

Para la sustracción de los datos más importantes generados en cada iteración del ciclo SCF se utiliza el programa *analyse*, el cual realiza una búsqueda dentro del archivo con extensión **.scf** de los valores deseados tales como :

- ENE, energía total (Ry).
- FER, energía de Fermi.
- MMTOT, momento magnético total espín.
- CHA, carga dentro de la esfera atómica (MT).
- CUP, carga debida a los electrones  $\alpha$  en la esfera atómica.
- CDN, carga debida a los electrones  $\beta$  en la esfera atómica.

## 5.2. Cálculo de propiedades

Las principales propiedades que se calculan con el software son la estructura de bandas, densidad de estados (DOS), optimización del volumen, densidad electrónica, minimización de la geometría de la estructura, superficie de Fermi entre otras. En este trabajo usaremos las tres primeras para los cálculos de las propiedades del compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ .

### 5.2.1. Estructura de bandas de energía

El cálculo en la estructura de bandas electrónicas, consiste en diagonalizar un hamiltoniano monoeléctrico, a través de la aproximación de Born-Oppenheimer y haciendo uso de la energía cinética electrónica y un potencial periódico, con la simetría traslacional de un cristal puro.

A partir de la solución de los valores propios con la aproximación de los electrones fuertemente enlazados (*tight binding*) y la aproximación de combinación de los orbitales atómicos (**LCAO**) de la teoría de orbital molecular, se puede calcular la energía total y las fuerzas interatómicas mediante una modificación de las expresiones de **DFT** [51].

El resultado de este procedimiento es un conjunto de bandas discreto de autovalores  $\epsilon_{\vec{k}}$ , y un conjunto ortonormal de funciones de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , donde tanto los autovalores como las autofunciones son funciones continuas del vector de onda, que permite tener una idea de la estructura del cristal, mediante la diagonalización del hamiltoniano, en una serie discreta de puntos de la primera zona de Brillouin (**PBZ**), celda elemental del espacio recíproco y espacio  $k$ . La aparición del espacio recíproco y el etiquetado de las energías y las funciones de onda, con el vector de ondas  $\vec{k}$ , son consecuencia de la simetría traslacional del cristal [51], que aportan periodicidad a la solución de la ecuación de Schrödinger, lo cual permite diferenciar la estructura electrónica atómica y molecular, propia de la química cuántica.

El diagrama de bandas junto con la información cristalográfica del cristal y la estructura electrónica de los átomos que lo componen, permite realizar un análisis sobre la naturaleza del enlace químico, las causas de estabilidad del cristal y su respuesta a perturbaciones externas [51].

Con el uso del programa **SPAGUETTI**, de (**WIEN2K**), se generan las gráficas de la estructura de bandas de energía a partir de los valores propios calculados en el programa **SCF**. Para ello, se ejecuta el programa **LAPW1** utilizando los potenciales del ciclo **SCF** con un arreglo de vectores  $k$  que fueron generados en los cálculos de inicialización en el archivo con extensión **.klist**.

El programa es ejecutado desde la interface **w2web**, eligiendo el comando [**bandstructure**] del menú **tasks**. Elegido este programa se genera un archivo **.insp**, donde se especifican las características del área de gráfico como tamaño, tipo de letra, tipo de línea, rango de colores, las unidades de la energía, el nivel de Fermi, la estructura o átomo al que se le efectuarán los cálculos.

### 5.2.2. Densidad de estados (DOS)

Con el programa **TETRA**, se calcula la densidad de estados (DOS) total y parcial de la muestra. Para realizar este cálculo se utilizan las cargas obtenidas por el programa **LAPW2** el cual genera estados por unidad de energía en (Ry) y las bandas para el espín up y el espín down.

El programa es ejecutado mediante el comando DOS del menú **task**, en la interface **w2web**, en donde se crea un archivo con extensión **.int** donde se determina el número de casos (DOS) que se calcularán y el compuesto o átomo al que se le harán los cálculos.

### 5.2.3. Optimización

Con este programa se realiza el cálculo de la energía total de la estructura para diferentes volúmenes, con el fin de encontrar el volumen de equilibrio y la relación óptima entre la constante de red ( $c/a$ ).

Para realizar los cálculos de optimización del menú **Execution** se selecciona el ícono **x optimize** variando el volumen desde  $-10$ ,  $-5$ ,  $0$ ,  $+5$  y  $+10$  (estos puntos son opcionales). Para cada compuesto u átomo se pueden especificar los puntos necesarios.

## Resultados y análisis de los cálculos con DFT

Para el análisis teórico del comportamiento electrónico y magnético de la perovskita doble de  $LaBiFe_2O_6$ , se usa el código **WIEN2K**, el cual implementa la teoría de la Densidad funcional (**DFT**) y el método de expansión de ondas planas **LAPW**. Con esta teoría se realiza el estudio de la interacción ión-electrón, electrón-electrón y los efectos de intercambio y correlación, que permiten establecer la estabilidad estructural del compuesto (proceso de optimización), a través del cálculo de la energía mínima para diferentes volúmenes y las propiedades electrónicas, con la estructura de bandas y densidad de estados (**DOS**) del compuesto.

Para modelar la energía de intercambio y correlación se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA). El valor utilizado de la energía que separa los estados de valencia y core fue de -6.0 Ry y el criterio de convergencia usado en el cálculo de las energías fue de 0.0001 Ry. El momento angular máximo para el desarrollo de los armónicos esféricos en las esferas de Muffin Tin fue de  $L_{\text{máx}} = 10$ . Los cálculos se hicieron con 1000 vectores  $k$ , en la primera zona de Brillouin. Se ajustaron los valores de la energía en función del volumen según la ecuación de estado de Murnaghan y se realizó el cálculo de la estructura de bandas y densidad de estados en el volumen de equilibrio.

### 6.1. Estabilidad estructural

Para encontrar la estabilidad de la estructura de  $LaBiFe_2O_6$ , se realiza el proceso de optimización, el cual consiste en determinar el valor de la energía mínima de la estructura, calculándola para diferentes valores del volumen y ajustándola a la ecuación de Murnaghan, la cual es obtenida suponiendo un comportamiento lineal del módulo de compresibilidad de un sólido con respecto a la presión  $P$  a temperatura constante [52], según muestra la siguiente expresión

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (6-1)$$

donde  $B_0$  es el módulo de volumen a presión  $P = 0$  y  $B'_0$  es la primera derivada del volumen respecto a  $P$ .

A partir de la integración de la anterior expresión a temperatura constante se obtiene la ecuación de estado para la presión en función del volumen

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (6-2)$$

de tal manera que se establece la dependencia entre la presión y el volumen mediante un ajuste de valores, que permiten determinar las constantes de la ecuación 6-2 correspondientes al volumen inicial ( $V_0$ ), módulo de presión ( $B_0$ ) y  $B'_0$  (ver tabla **6-1**.)

$V_0$ [Bohr] <sup>3</sup> = 1630	$B_0 = 153.02$	$B'_0 = 3.1377$
$V_0$ [Å] <sup>3</sup> = 242.39	—	—

**Tabla 6-1.:** Constantes calculadas por la ecuación de Murnaghan.

Teóricamente se pueden obtener los valores para la energía en función del volumen de la estructura, a temperatura cero, a partir de la expresión

$$P(V) = -\frac{dE(V)}{dV} \quad (6-3)$$

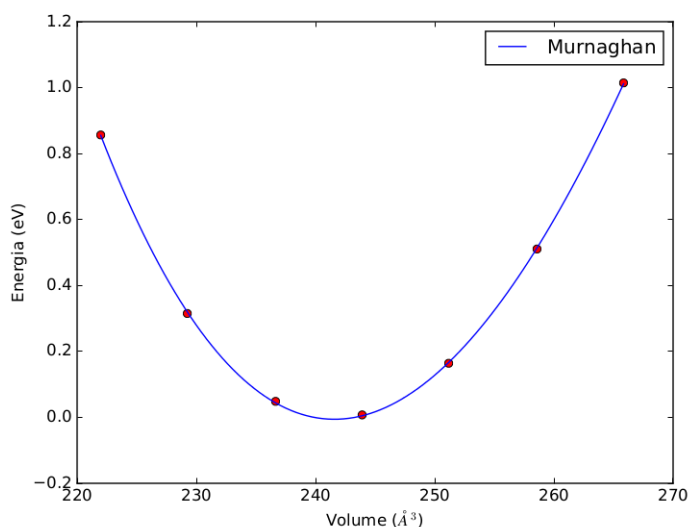
Usando la definición (6-3) en la ecuación (6-2) con  $B_0$  y  $B'_0$  independientes del volumen e integrando se obtiene la energía en función del volumen  $E(V)$

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (6-4)$$

La ecuación anterior es conocida con el nombre de Ecuación de Murnaghan, donde  $V_0$  corresponde al volumen de equilibrio y  $E_0$  la energía de equilibrio de la estructura. Estos valores son determinados mediante un ajuste de la energía en función del volumen.

Se realiza la optimización de la estructura con fase ortorrómbica Pnma para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ , con las posiciones atómicas y los radios de Muffin-Tin mostrados en la tabla (6-2), generando la gráfica (6-1).

El volumen mínimo con valor de 242.4 Å<sup>3</sup> permite identificar el valor de la energía para el cual la estructura es más estable. La concavidad de la curva está relacionada con el módulo del volumen. En la tabla 6-3 se muestra una comparación entre los datos experimentales y los calculados.



**Figura 6-1.:** Curva de energía en función del volumen para el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$  a través de la ecuación de Murnaghan.

Grupo espacial	# 62			Pnma
Elemento	x	y	z	RMT [u.a]
La	0.00	0.73	0.00	2.43
Bi	0.50	0.76	0.01	2.48
Fe	0.75	0.75	0.50	1.84
$O_1$	0.00	0.25	0.00	1.63
$O_2$	0.00	0.75	0.49	1.63

**Tabla 6-2.:** Posiciones atómicas en unidades cristalinas para la fase Pnma de la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$  después del proceso de optimización.

Parámetros	Calculados	Experimentales	% error
$a_0$	5.2 [Å]	5.6 [Å]	7.69
$V_0$	242.4 [Å] <sup>3</sup>	243.8 [Å] <sup>3</sup>	0.58
$B_0$	153.02 [GPa]	—	—
$E_0$	1323.06 [u.a]	—	—

**Tabla 6-3.:** Comparación entre los parámetros calculados y experimentales para la fase Pnma de la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ , después del proceso de optimización.

Por otra parte se evidencia un cambio en los parámetros de celda a, b y c de 0.6 %, 0.2 % y 1.2 % respectivamente (ver tablas 4.1 y 4.4 ) respecto a la estructura ideal generada por el SPuDS, que se debe principalmente, a que la estructura acomoda los cationes en la celda unitaria que a su vez genera inclinaciones y rotaciones en los octaedros (como se discutió en la sección 4.4) produciendo las propiedades magnéticas y eléctricas estudiadas.

Como consecuencia de este nuevo acomodamiento de los átomos dentro de la celda unidad, se genera una variación en las posiciones atómicas respecto a la estructura ideal (tablas 4.3 y 4.5 ) produciendo una reducción del volumen del 1.2 % respecto a la calculada por el SPuDS, si además lo comparamos con el obtenido en el proceso de optimización (tabla 6.2) su disminución corresponde a un 1.7 %. Esta reducción es ocasionada por los cálculos realizados por el programa ya que este busca aquella estructura donde la energía sea la más estable posible.

## 6.2. Propiedades electrónicas

Para entender la estructura y propiedades de los compuestos, es necesario hacer una descripción de los electrones de valencia que enlazan los átomos en el estado sólido, así como el estudio de interacciones débiles y correlacionadas entre electrones fuertemente enlazados con las interacciones débiles en los subniveles s, p y d en donde el uso de teorías como la de bandas y electrones localizados ayudan a la correcta interpretación [53].

### 6.2.1. Estructura de Bandas y Densidad de Estados (DOS)

La teoría de bandas se usa cuando hay solapamiento entre átomos vecinos asumiendo que los electrones de valencia son compartidos igualmente por todos los átomos del sólido [7]. Así, partiendo de los parámetros estructurales, cuando la estructura está en equilibrio energético

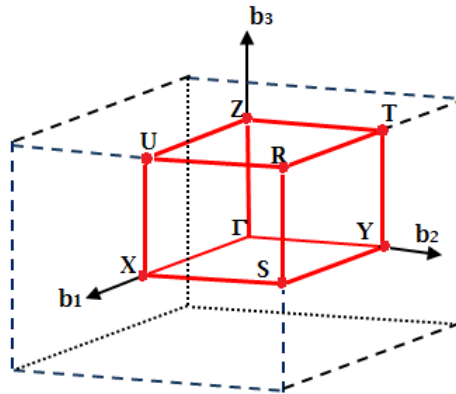


(mínima energía), se calculan las relaciones de dispersión y densidad de estados de la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ .

De esta manera se identifica, la energía de Fermi, banda de valencia, banda de conducción, espaciado interbanda (*bandgap*) y anchura de banda. La energía de Fermi ( $\epsilon_f$ ), aparece cuando los electrones ocupan los autovalores de los estados desocupados a partir del valor mínimo y cumpliendo el Principio de Pauli. Esta energía representa la frontera entre los estados ocupados y no ocupados. Las bandas de valencia son bandas con energía menor que la energía de Fermi, predominantemente ocupadas, mientras que las bandas de conducción tienen valores de energía superior a la de Fermi y están predominantemente vacías.

El diagrama de bandas se construye seleccionando puntos especiales, llamados puntos de simetría que generalmente aparecen en el eje de las abscisas (ver gráfica **6-2**). El centro de la primera zona de Brillouin (*PBZ*), es designado por  $\Gamma$ , y es el origen de coordenadas o punto  $(0,0,0)$ , los otros puntos designados a partir de líneas verticales, son pertenecientes a la primera zona de Brillouin según la fase del compuesto. Entre dos líneas verticales se tiene una dirección de la (*PBZ*), a lo largo de la cual se diagonaliza el hamiltoniano en una colección de puntos. La unión de las energías correspondientes a estos puntos forma la estructura de bandas, de tal manera que el diagrama recorre las direcciones más relevantes de la (*PBZ*) informando como evoluciona la energía con el vector de onda.

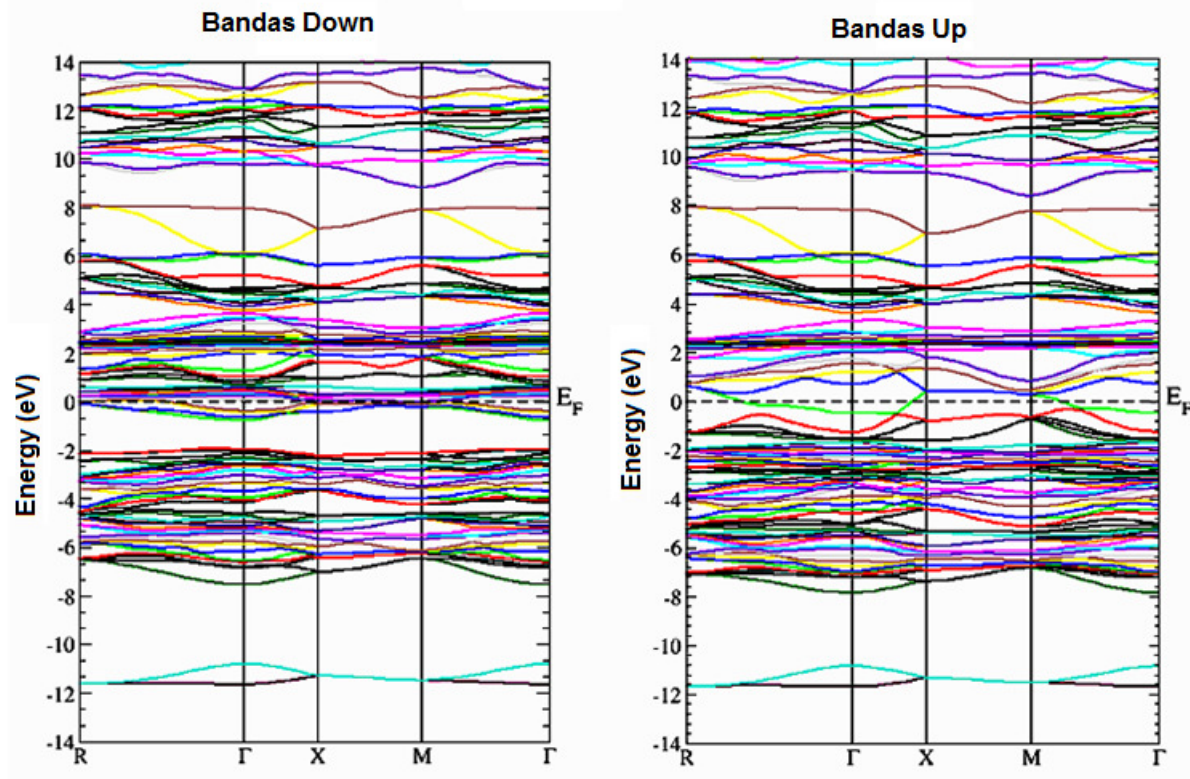
Para la fase Pnma (62) ortorrómbica perteneciente a la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$  se tomaron 140 vectores  $k$  en la zona irreducible. Las bandas de energía fueron calculadas a lo largo de los caminos  $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z|Y - T|U - X|S - R$  (ver figura **6-2**) en la primera zona de Brillouin; éstas al igual que la densidad de estados se calcularon considerando las dos orientaciones para el espín (up y down).



**Figura 6-2.:** Primera zona de Brillouin para una estructura ortorrómbica simple [54].

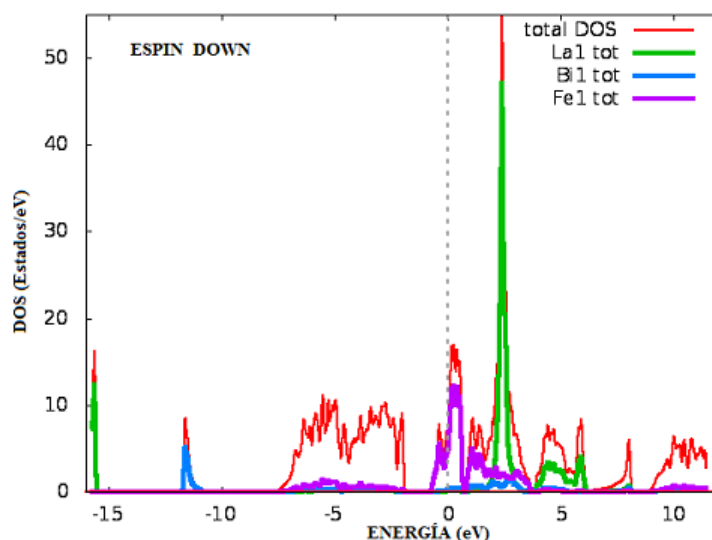
La gráfica (**6-3**) muestra el cálculo de la estructura de bandas con las dos configuraciones,

espín down y espín up. La abscisa representa los puntos de alta simetría y la ordenada representa los valores de la energía en eV. También se muestra el nivel de Fermi, el cual corresponde al cero en las gráficas de bandas y de DOS.



**Figura 6-3.:** Bandas para espín down y up para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ .

El diagrama de bandas en las dos configuraciones muestra un comportamiento de conductor para el material de  $LaBiFe_2O_6$ . Sin embargo en la configuración de espín down se observa un gap de energía intrabanda de aproximadamente 1.1 eV debido a que los electrones del orbital d del hierro al interactuar con los electrones de los orbitales p del oxígeno y al acomodarse por el principio de exclusión de Pauli, hacen que los espines down se repelen generando la brecha que se observa en la figura 6-3 (izquierda) del diagrama de bandas y la densidad de estados ( gráfica 6-4). Es importante destacar que a pesar de que se genere esta brecha intrabanda el material es clasificado como conductor y no debe confundirse con el gap de energía de un semiconductor, ya que este como se enunció en líneas anteriores pertenece a un gap intrabanda por debajo del nivel de Fermi y no a un gap alrededor del nivel de Fermi. Para la configuración de espín up no hay presencia de un gap de energía (ver gráficas 6-3 (Derecha) y 6-5), esto es debido a transiciones relacionadas con el solapamiento de bandas las cuales causan que los electrones de valencia y conducción puedan moverse libremente



**Figura 6-4.:** DOS con configuración espín down para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ .

generando una buena conducción de corriente en el material. Esta transición según la literatura [55], es debida a la interacción coulombiana entre los electrones y huecos que dan lugar a la formación de excitones, por debajo del nivel de Fermi. Este estado viene acompañado de una deformación de la red.

El mínimo de valencia en el punto  $\Gamma$  para la configuración de espín down es de -7.5 eV y para la configuración de espín up es de -7.8 eV indicando una mayor hibridación de los orbitales p y d en este rango.

En la banda de conducción para las dos configuraciones espín down y up entre los puntos de simetría  $X$  y  $M$  se evidencia la hibridación, desdoblamiento de orbitales d del Fe para rangos de energía entre 6 eV y 8 eV (ver gráfica **6-3**); esto se debe a que el material estudiado tiene un catión en el sitio B' perteneciente al Fe con valencia + 3 en configuración de espín alto, donde los electrones se localizan en el orbital d doblemente degenerado con energías  $t_{2g}$  y  $E_g$  (ver sección 4.7).

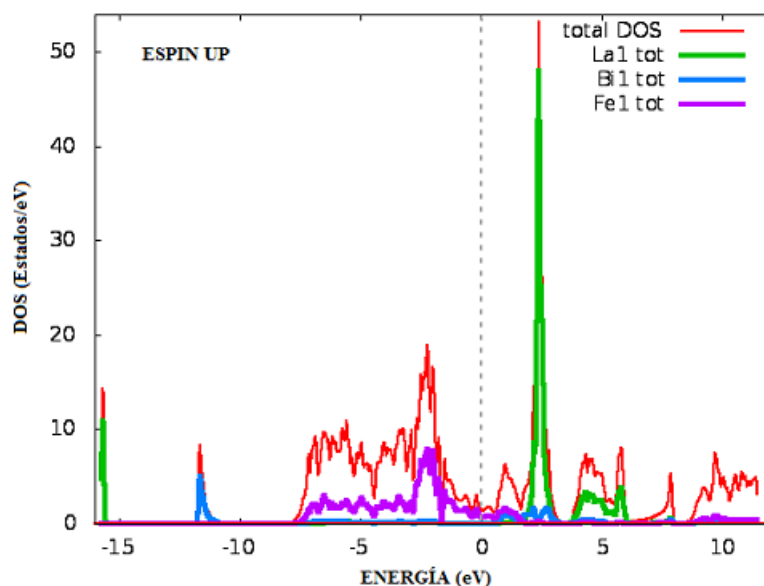
Por otro lado en las dos configuraciones se evidencia estados muy localizados, que se pueden observar en el diagrama de bandas donde sus líneas se encuentran muy juntas (solapadas) y de forma plana, lo cual indica que los estados de los electrones para cualquier cuasimomento cristalino es el mismo, sus estados no se encuentran dispersos.

En las gráficas de densidad de estados se puede observar este comportamiento en los picos más agudos, por ejemplo para el La que es el que presenta el pico de mayor altura con energía

de 2.5 eV vemos que sus electrones están muy localizados ocasionando que los electrones cerca del nivel de Fermi no interactúen con sus átomos vecinos (ver gráficas **6-4** y **6-5**) [55]. Para los otros elementos como el Fe y Bi también se evidencia electrones localizados pero en menor cuantía.

La forma del diagrama en el rango de energía de -8.0 eV a 2.0 eV que presenta la gráfica de densidad de estados (línea roja) perteneciente a todo el compuesto ( $LaBiFe_2O_6$ ) (ver gráficas **6-4** y **6-5**) se debe a la gran cantidad de electrones presentes con una separación mínima que producen líneas quebradas.

De otra parte en los óxidos tipo perovskitas, las interacciones de los orbitales d de los cationes con los aniones introducen términos de hibridación covalente. Esto se puede comprobar cualitativamente al observar las gráficas (**6-4** y **6-5**) ya que al comparar la curva de densidad de estados total con las curvas de los elementos de manera superpuesta, si esta es semejante en su forma, se puede afirmar que existe la hibridación covalente. Para este caso al superponer las curvas de los elementos de Fe (línea morada), La (línea verde) y Bi (línea azul) en la densidad de estados total (curva roja) la forma de estos se asemeja a la total, especialmente en la configuración espín down.



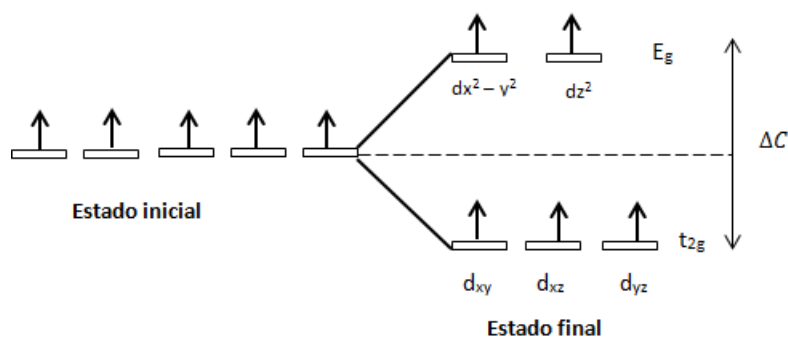
**Figura 6-5.:** DOS con configuración espín up para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ .

Si comparamos el gap obtenido experimentalmente (2.17 eV) con el teórico (1.1 eV), vemos una diferencia significativa alrededor del 97%. Esto es debido específicamente a dos problemas causados por los cálculos de DFT en aproximación GGA, que no reproduce correctamente la energía y que enunciaremos a continuación:

- El primero tiene que ver con las aproximaciones que usa la energía de intercambio y correlación. Esta causa que el hamiltoniano total asociado al término de interacción de los iones sea el más significativo, trayendo como consecuencia la modificación de los parámetros de red [56].
- El segundo se debe a que DFT, no predice correctamente los estados excitados ya que calcula los estados y la energía en el estado base [56].

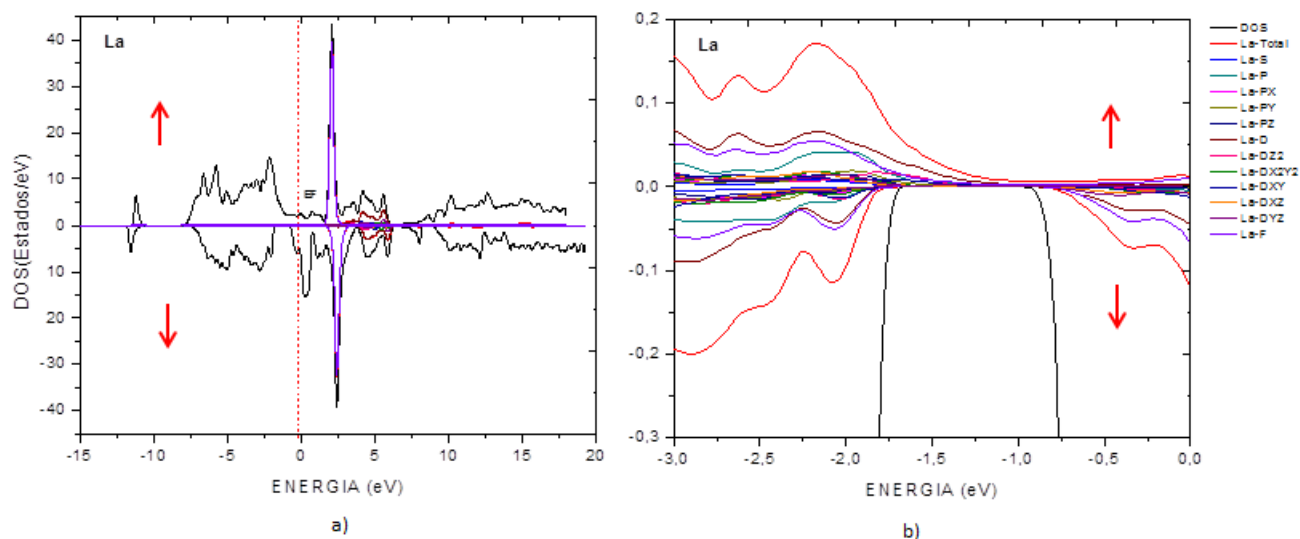
De esta manera el gran porcentaje de discrepancia que encontramos entre el comportamiento del material como semiconductor dado en la parte experimental y el comportamiento de conductor mostrado en los cálculos teóricos se debe principalmente a que los cálculos no fueron realizados en el estado base.

En cuanto a la caracterización magnética discutida en el capítulo 4 sección 4.7 por la teoría del campo cristalino, el compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ , pertenece a una configuración de espín alto cuya contribución magnética es debida principalmente al desdoblamiento de los orbitales 3d del  $Fe^{+3}$ , en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  con los orbitales p del oxígeno (ver gráfica 6-6).

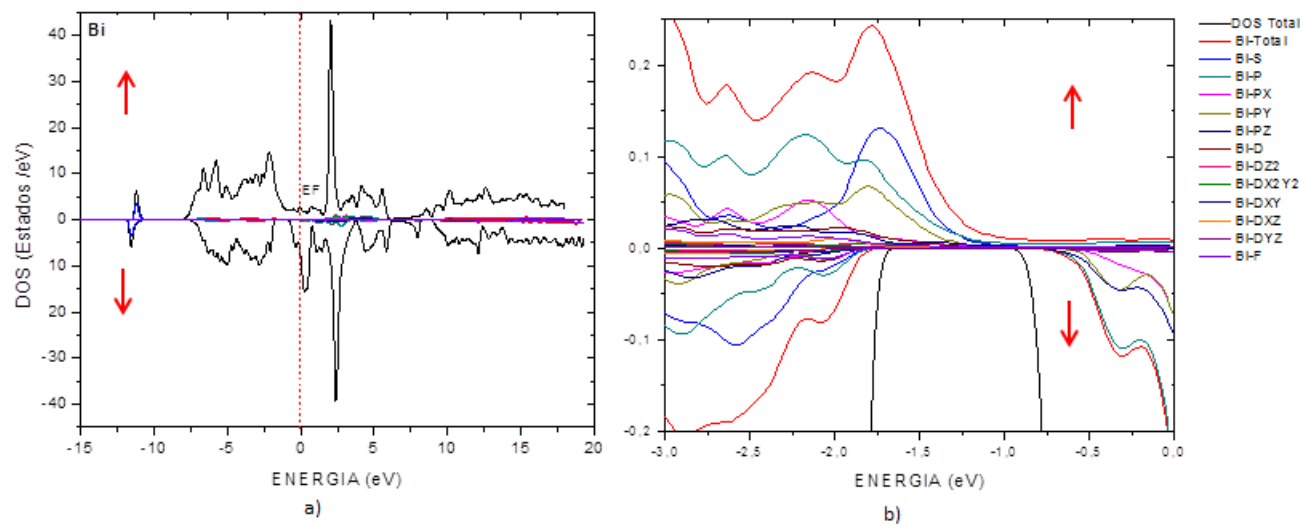


**Figura 6-6.:** Desdoblamiento de los orbitales 3d en niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  para el  $Fe^{+3}$ . Configuración de espín alto.

Para comprobar lo dicho anteriormente, se realiza los diagramas de densidad de estados para cada uno de los átomos que conforma el compuesto (ver gráficas 6-7, 6-8, 6-9, 6-10 y 6-11). Se evidencia de esta manera que en cada átomo hay una contribución magnética debido a sus orbitales, así para el La (ver gráficas 6-7 b) los orbitales que contribuyen aunque en poco porcentaje son los p y d, para el Bi contribuyen los orbitales p (ver gráficas 6-8 b).

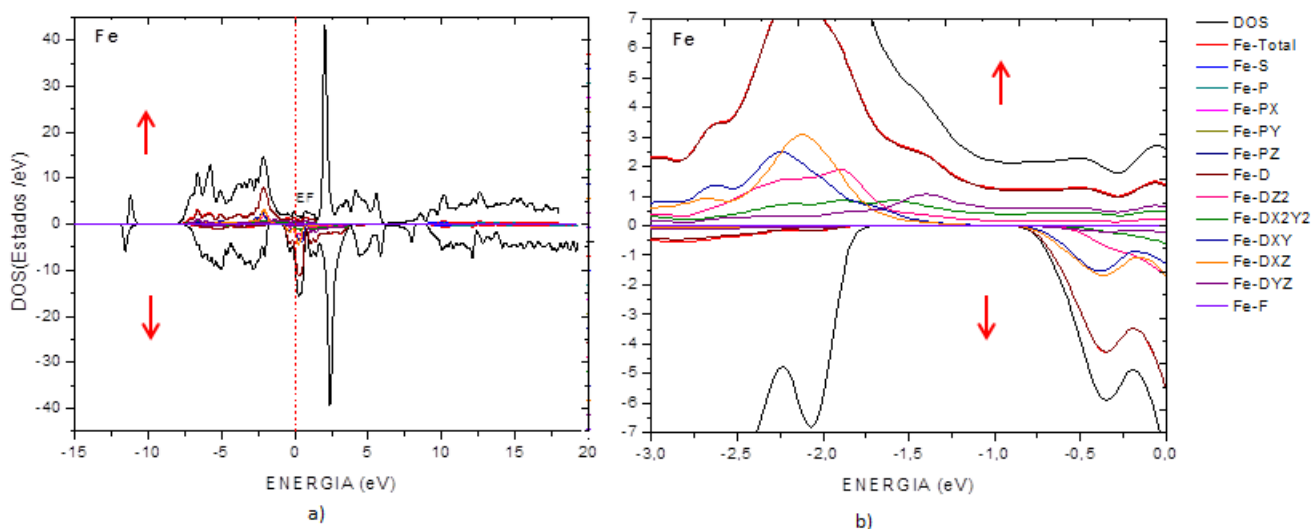


**Figura 6-7.:** DOS para el *La* por orbitales, con configuración espín down y up. La gráfica b) representa los orbitales presentes en la zona intrabanda.



**Figura 6-8.:** DOS para el *Bi* por orbitales, con configuración espín down y up. La gráfica b) representa los orbitales presentes en la zona intrabanda.

Para el caso del átomo de Fe vemos que la mayor contribución magnética alrededor de la brecha de energía intrabanda de 1.1 eV es de debida a los orbitales d del Fe y p del oxígeno dos como se había predicho (ver gráficas 6-9 y 6-11), aunque los otros elementos contribuyen, su contribución no es tan significativa (ver tabla 6-4).



**Figura 6-9.:** DOS para el *Fe* por orbitales, con configuración espín down y up. La gráfica b) representa los orbitales presentes en la zona intrabanda.

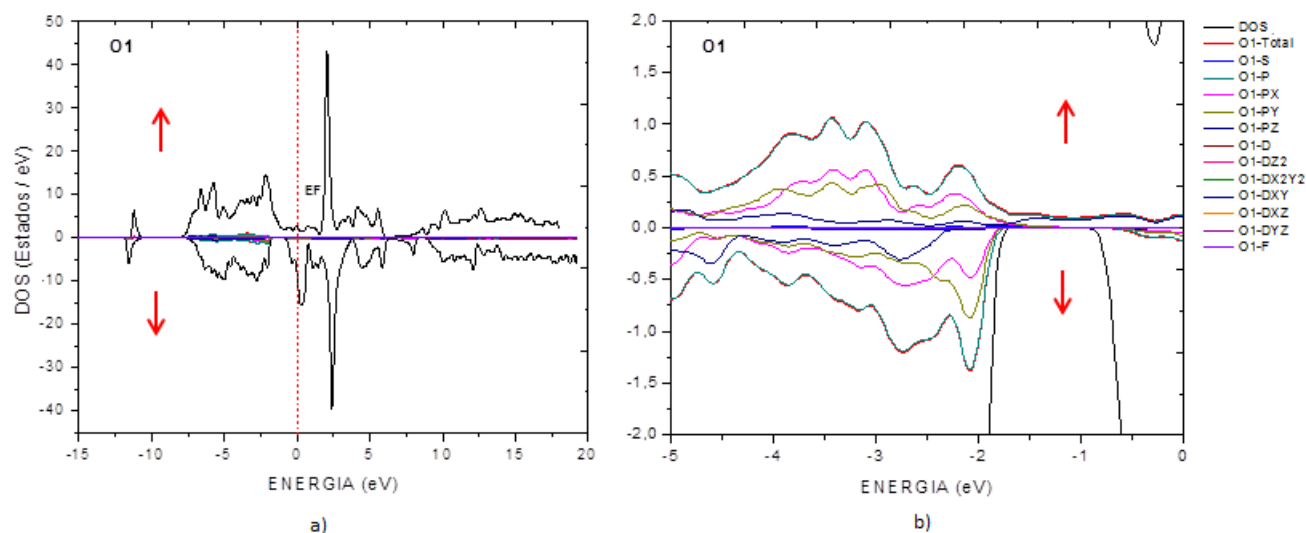
Átomos	Momento magnético calculado [ $\mu_B$ ]
La	0.90
Bi	0.20
* Fe	3.12
* $O_1$	0.13
* $O_2$	0.13
Total	14.62

**Tabla 6-4.:** Momento magnético calculado. El (\*) indica que existen 4 átomos por celda unidad.

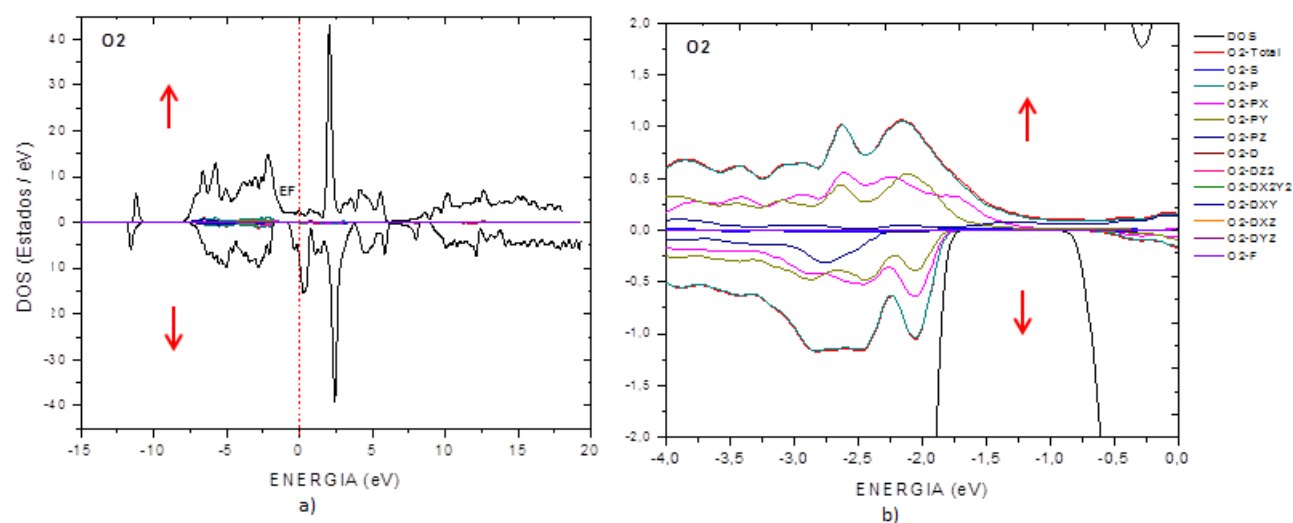
Por otro lado debido al solapamiento de las bandas presente entre -2 eV y -7 eV (por debajo del nivel de Fermi) causado específicamente por los electrones del orbital d del átomo de Fe, que se encuentran localizados (ver gráfica **6-3** derecha), se generan combinaciones con los átomos vecinos y por ende un aumento en la conductividad [55].

El compuesto de  $LaBiFe_2O_6$ , presenta una simetría ortorrómbica perteneciente al grupo  $SO_4$ . Lo cual permite ver que los niveles energéticos que contribuyen a realizar la hibridización son funciones base pertenecientes a los orbitales d del hierro dxy, dxz, dyz en el nivel  $t_{2g}$  y  $dz^2$ ,  $dx^2 - y^2$  en el nivel  $E_g$  (ver gráfica **6-6**) con los orbitales px, py y pz del oxígeno.

Para saber con exactitud que orbitales son los que contribuyen a la parte magnética del



**Figura 6-10.:** DOS para el oxígeno  $O_1$ , con configuración espín down y up. La gráfica b) representa los orbitales presentes en la zona intrabanda.



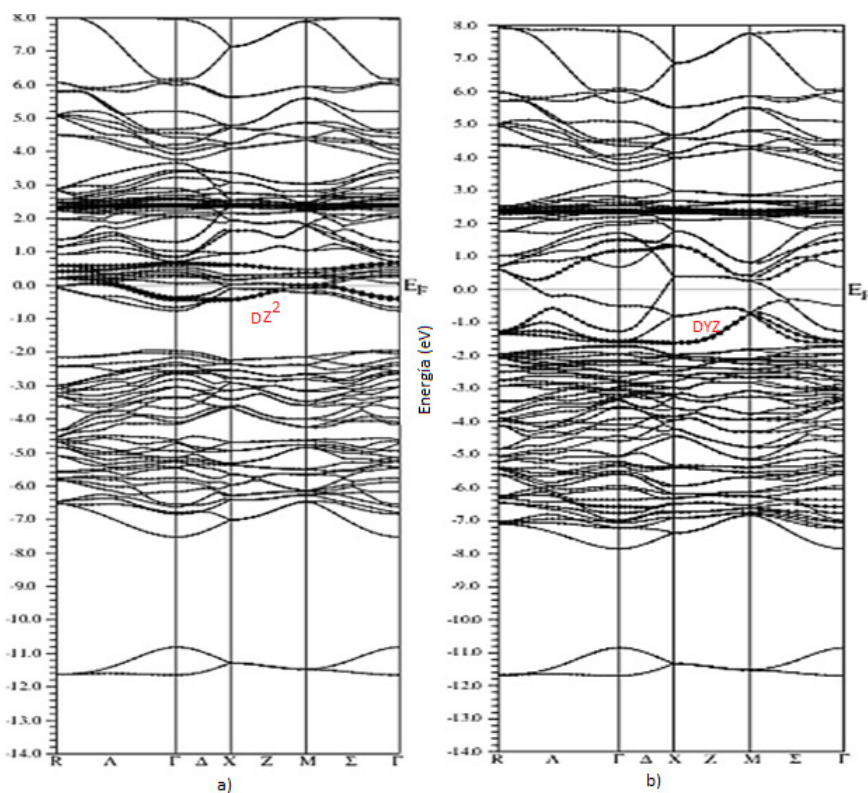
**Figura 6-11.:** DOS para el oxígeno  $O_2$ , con configuración espín down y up. La gráfica b) representa los orbitales presentes en la zona intrabanda.

compuesto se realiza el diagrama de bandas por orbitales para el átomo de Fe y el átomo de  $O_2$  (ver gráficas 6-12 y 6-13), de esta manera podemos evidenciar que aquellos orbitales que tienen mayor contribución son los orbitales  $dz^2$  del Fe para la configuración de espín down y  $d_{yz}$  para la configuración espín up (ver gráficas 6-12) los cuales realizan la hibridación con los orbitales  $p_z$  y  $p_y$  del oxígeno  $O_2$  (ver gráficas 6-13). Esto es notorio ya que la banda correspondiente a estos orbitales presenta una gran cantidad de puntos rellenos que



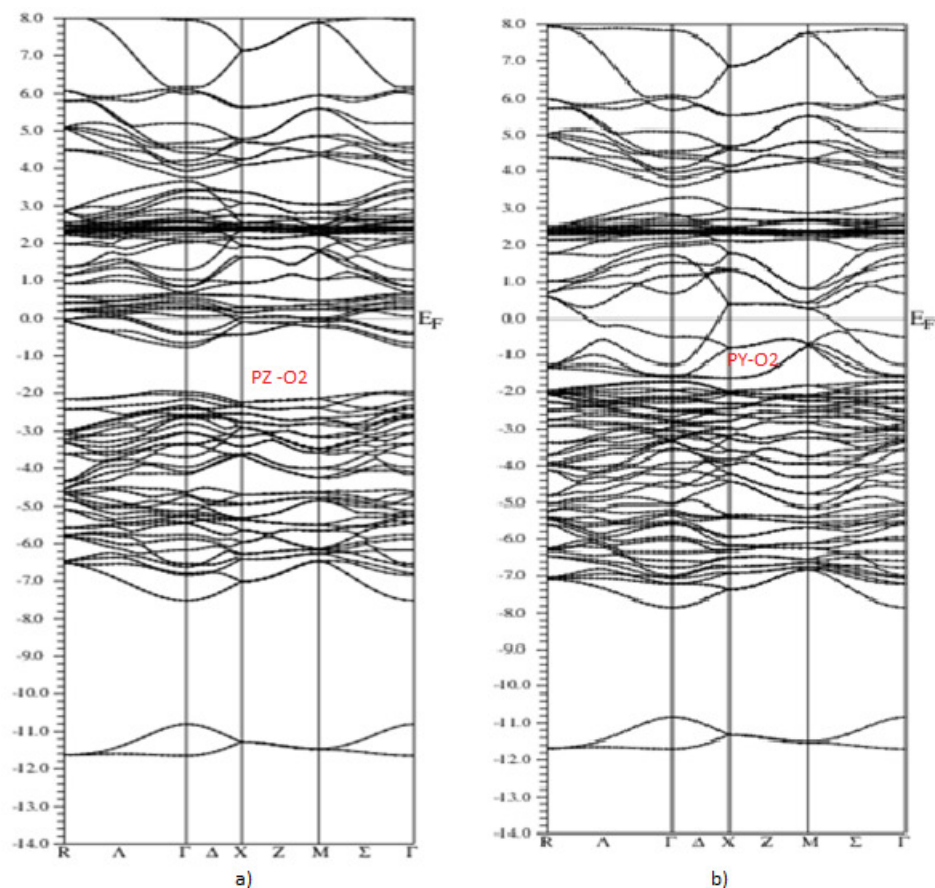
son proporcionales a la cantidad de carga existente en los orbitales. Luego el estado base corresponderá a la combinación de los orbitales d del Fe con los orbitales p del oxígeno.

$$\Psi = |O, p_z \rangle, |Fe, z^2 \rangle, |Fe, yz \rangle, |Fe, x^2 - y^2 \rangle \quad (6-5)$$



**Figura 6-12.:** Diagrama de bandas para los orbitales del átomo de hierro, con configuración espín down y up. a) Diagrama de bandas con configuración down para los orbitales  $dz^2$  del átomo de Fe. b) Diagrama de bandas en configuración up para los orbitales  $dzy$  del átomo de Fe.

Se comparó la contribución magnética realizada por cada átomo con la calculada con el programa Wien2k y se obtuvo una diferencia del 3.14 % respecto a la teórica lo cual implica que efectivamente la contribución magnética del material si es debida a los elementos del compuesto en las proporciones indicadas (ver tabla 6-5), siendo el Fe el elemento que mayor aporte magnético realiza. Por otra parte esta pequeña diferencia se debe específicamente a la contribución de la zona intersticial que tiene en cuenta las contribuciones magnéticas de los electrones presentes en ella, es decir en todo el espacio.



**Figura 6-13.:** Diagrama de bandas para los orbitales pz del átomo de oxígeno dos, con configuración espín down y up. a) Diagrama de bandas con configuración down para los orbitales pz del átomo de O2. b) Diagrama de bandas en configuración up para los orbitales py del átomo de O2.

Átomos	Momento Magnético con Wien2k [ $\mu_B$ ]
La	0.08
Bi	0.02
*Fe	2.94
*O <sub>1</sub>	0.20
*O <sub>2</sub>	0.20
Región intersticial	0.70
Total	14.16

**Tabla 6-5.:** Contribución del momento magnético por los átomos que componen la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ . El (\*) indica que existen 4 átomos por celda unidad, luego la contribución debe ser multiplicada por 4.

---

Finalmente se calculó el momento magnético del material con un valor correspondiente a  $14.62 \mu_B$  para el teórico ( tabla **6-4**) y  $14.16 \mu_B$  para el calculado con el programa Wien2K (tabla **6-5**) que al compararlo con el efectivo experimental de  $12.25 \mu_B$  (ver sección 4.7 ) posee una diferencia del 16 % y 13 % respectivamente. Nuevamente la diferencia se debe a que el primero es calculado teniendo en cuenta únicamente los átomos que se encuentran en las esferas de Muffi Tin y el segundo teniendo en cuenta además de las esferas de Muffi Tin la zona intersticial (ver gráfica 2-23 de la sección 2.3.7.1 del capítulo 2. ).

## Conclusiones y recomendaciones

### 7.1. Conclusiones

La muestra de  $LaBiFe_2O_6$ , fue obtenida mediante reacción de estado sólido a través de diferentes tratamientos térmicos, evidenciando fase mayoritaria a una temperatura de  $835\text{ }^{\circ}C$ .

Es importante destacar que esta muestra no puede ser sometida a temperaturas mayores a  $905\text{ }^{\circ}C$ , ya que el punto de fusión del óxido precursor de  $Bi_2O_3$  es de  $835\text{ }^{\circ}C$  aproximadamente, indicando de esta manera que a mayor temperatura el óxido se funde y la estructura cristalina no se formaría.

Con la técnica de DRX se obtuvo el difractograma característico de la muestra, el cual fue sometido al refinamiento Rietveld, identificándose los picos característicos para la perovskita de  $LaBiFe_2O_6$ , en una fase mayoritaria ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pnma (#62), con parámetros de red  $a = 5,6321\text{ \AA}$ ,  $b = 7,8620\text{ \AA}$ ,  $c = 5,4925\text{ \AA}$  y volumen de celda de  $243.81\text{ \AA}^3$ . El  $\chi^2$  del refinamiento fue de 2.865 y el  $R^2 = 5.68\%$ , situándose dentro del rango establecido como un indicativo de la calidad del mismo. Su valor de tolerancia correspondió a 0.9238, lo que verifica la fase ortorrómbica del material de acuerdo a las predicciones teóricas [9].

A partir del software GSAS, se calculó el tamaño del cristalito con valor de 56.34 nm, que al ser corroborado con la ecuación de Scherrer, reporta un tamaño de 53.6 nm, evidenciándose una diferencia muy pequeña, del 5.3%.

En cuanto a su estructura cristalina, se evidenció la formación de octaedros, en cuyo centro encontramos al catión de Fe correspondiente al catión B de la perovskita genérica  $AA'B_2O_6$ . Los octaedros presentaron una leve inclinación y rotaciones debido al desorden catiónico y factores como la acción de fuerzas entre los iones de  $La - O$ ,  $Bi - O$  y tensiones entre los

iones de  $Fe - O$  que a su vez generan en la estructura una baja simetría.

Debido a la presencia de distorsiones y desorden catiónico en la perovskita que causa propiedades magnéticas importantes, se hizo un análisis morfológico y magnético mas detallado de la estructura. Con el análisis morfológico, por medio de microscopía de barrido (SEM) se obtuvieron micrografías que muestran la presencia de dos tamaños de grano con valores de  $1.03 \mu\text{m}$  y  $300 \text{ nm}$ .

Respecto al análisis magnético, se hicieron medidas de magnetización y susceptibilidad para una masa de  $30 \text{ mg}$ , con variaciones de temperatura de  $20 \text{ K}$ ,  $50 \text{ K}$  y  $300 \text{ K}$ , obteniéndose tres curvas de histéresis, en donde se puede observar una magnetización inicial es de  $0.0927 \text{ emu/g}$  lo que indica que el material es de fácil magnetización. Aunque su saturación no está bien definida, presenta un valor de  $0.4552 \text{ emu/g}$ , en donde en los límites de esta el comportamiento magnético se asemeja al de la magnetización de remanencia.

Con el aumento de la temperatura, la perovskita presenta una disminución en su campo coercitivo de  $8332 \text{ Oe}$  para una temperatura de  $50 \text{ K}$  hasta  $2720 \text{ Oe}$  para temperatura ambiente, lo cual indica que el material tiene mayor capacidad de almacenamiento magnético a temperaturas bajas. Este material debido al comportamiento de sus curvas de histéresis se clasifica como magnético duro.

El comportamiento de sus dominios magnéticos fue analizado mediante procedimientos ZFC y FC de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. El compuesto presenta estados magnéticos metaestables.

Para el modo FC, el sistema presenta una respuesta ferromagnética en el material.

En este compuesto no fue posible determinar experimentalmente la temperatura de irreversibilidad, debido a que la temperatura crítica ocurre para valores de temperatura mayores a la ambiente.

El material presentó un comportamiento anómalo a una temperatura de  $258 \text{ K}$ , en donde el momento magnético tiene una caída abrupta, que indica que todo los dominios ferromagnéticos se desorientan con respecto a la alineación del campo aplicado, ya que a temperaturas inmediatamente inferiores, la susceptibilidad comienza a aumentar hasta alcanzar en  $T = 50 \text{ K}$  valores próximos a los observados a la temperatura ambiente. Las causas fundamentales que explican la anomalía a  $T = 258 \text{ K}$  son debidas a tres clases de anisotropías: magnetocristalina, anisotropía de forma y anisotropía de estrés.

Con las medidas de polarización se determinó una polarización de saturación de  $70.701$

$\times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , hasta  $7.097 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , lo cual evidencia la alineación de los dipolos del material, sugiriendo comportamiento ferroeléctrico en el material.

A partir de las medidas de capacitancia en función de la frecuencia, se encontró que la constante dieléctrica para la perovskita de  $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$  fue de 81.45 para frecuencias mayores a 100 Hz y de 15.66 para frecuencias menores a 100 Hz, con lo cual se puede asumir que esta perovskita presenta valores de constante dieléctrica que se encuentran en el rango de los semiconductores.

El gap de energía experimental, medido con la técnica de reflectancia difusa, fue de 2.17 eV, ubicando al material como un semiconductor, el valor teórico calculado por medio de la densidad de estados en el diagrama de bandas, nos muestra un gap intrabanda de 1.1 eV con comportamiento conductor. La diferencia entre los dos resultados es debida a que con DFT los cálculos de la energía no son realizados en el estado base y por ende no se tienen en cuenta los estados excitados.

Se evidencia un cambio en los parámetros de la estructura con porcentajes de 0.6 % para el parámetro a, 0.2 % para el parámetro b y 1.1 % para el parámetro c y por ende un cambio en el volumen del 1.2 % respecto a la estructura ideal. Esto se debe a que la estructura durante el proceso de refinamiento encuentra la fase adecuada acomodando los cationes en la celda unitaria y generando inclinaciones en los octaedros que producen las propiedades magnéticas y eléctricas estudiadas. Estos cambios no generan modificación de la fase del compuesto.

Después del proceso de optimización se evidencia un cambio en el volumen respecto al volumen dado por la estructura ideal de 1.7 % esto se debe a que al realizar los cálculos con DFT el programa identifica la estructura donde la energía sea la más estable posible. Como consecuencia de esto también son modificadas las posiciones atómicas en el compuesto.

A partir de las gráficas de estados, generadas para cada orbital perteneciente a cada átomo, se evidencia que la contribución magnética principalmente se debe mayoritariamente al Fe, específicamente a los orbitales d con momento magnético de  $3.12 \mu_B$ , los demás elementos como el La, Bi,  $O_1$  y  $O_2$ , tienen contribuciones en menor cantidad correspondientes a  $0.90 \mu_B$ ,  $0.20 \mu_B$ ,  $0.13 \mu_B$  y  $0.13 \mu_B$ . Si comparamos con la configuración teórica dada por los electrones desapareados, vemos que el desdoblamiento de los orbitales de  $\text{Fe}^{+3}$  cuando hibridizan con el  $O^{-2}$  causan esta contribución, clasificando al comportamiento como de espín alto, con presunta configuración ferromagnética.

Se comparó el momento efectivo magnético experimental de  $12.25 \mu_B$  con el momento efectivo magnético teórico de  $14.62 \mu_B$  y el calculado por DFT de  $14.16 \mu_B$ , encontrando una diferencia del 16 % y 13 % respectivamente. Esta diferencia radica en que el primer cálculo se

realizó teniendo en cuenta solamente los electrones que contribuyen al momento magnético de cada átomo, mientras que en cálculo por DFT se tiene en cuenta la contribución en la región intersticial junto con los átomos es decir en todo el espacio de configuraciones.

En general podemos clasificar al material como un material biferróico ya que posee propiedades semiconductoras, ferromagnéticas y posiblemente ferroeléctricas a temperatura ambiente según las características experimentales estudiadas.

## 7.2. Recomendaciones

Este material puede elaborarse mediante la técnica de Pechini, en donde se obtiene un mejor difractograma y picos más definidos pero con propiedades magnéticas diferentes, debido al carácter nanogranular de la muestra.

Para mejorar los cálculos de la energía de bandas con DFT, es necesario hacer una modificación del potencial de Becke- Johnson (mBJ). Esta modificación cambia el potencial de correlación LDA, permitiendo que el cálculo de energía de bandas sea más preciso.

Por otro lado los tratamientos térmicos para la obtención del material deben ser largos, pero una vez obtenidos, basta sólo con utilizar el primero y el último para la obtención de la fase, lo cual permitirá optimizar el tiempo para la elaboración del compuesto, siendo esta una gran ventaja para aplicaciones industriales.

## Anexo: Modelo Kubelka- Munk (KM)

Este modelo se utiliza para explicar las propiedades ópticas de materiales con inhomogeneidades, en donde el esparcimiento domina sobre la absorción.

En 1931 Paul Kubelka y Franz Munk, presentaron esta teoría para explicar cómo cambiaba el color de un sustrato al aplicarle una capa de pintura de composición y espesor específico, para así poder determinar el espesor necesario con el cual dicho sustrato se viera opaco. Ellos supusieron que el material estaba acotado por un par de placas paralelas de espesor  $z$  finito y extensión  $xy$  infinita, de manera que los efectos de los bordes fueran despreciables. Por otro lado asumieron el material homogéneo pero que contuviera inhomogeneidades de tamaño comparablemente menor al espesor de la película, para asegurar la existencia de esparcimiento. También supusieron que el medio incidente y la película pigmentada fueran de la misma especie, despreciando así la interfaz entre ellos y por lo tanto las reflexiones externas e internas que se producen en las fronteras entre ambos medios [19].

Con las anteriores suposiciones se definió un flujo entrante ( $I_{\downarrow}$ ) en dirección  $-z$  y un flujo saliente ( $J_{\uparrow}$ ) en dirección  $+z$ , que representa el promedio de la intensidad específica que penetra en el material ambos de manera perpendicular a la superficie (ver figura **A-1**).

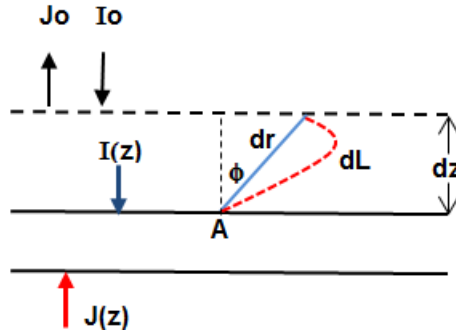
Estos flujos surgen de múltiples procesos en que se dispersa la radiación incidente sobre los corpúsculos de materia. La propagación de estos flujos se determinan mediante las ecuaciones diferenciales

$$\frac{dI_{\downarrow}}{dz} = -(K + S)I_{\downarrow} + SJ_{\uparrow} \quad (\text{A-1})$$

$$\frac{dJ_{\uparrow}}{dz} = (K + S)J_{\uparrow} - SI_{\downarrow} \quad (\text{A-2})$$

donde  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y esparcimiento respectivos de Kubelka- Munk, los cuales representan la fracción de la intensidad específica de la luz absorbida y esparcida





**Figura A-1.:** Representación esquemática para un medio que absorbe y esparce luz [19].

por unidad vertical de longitud  $dz$ , representando así toda la cantidad que es absorbida y esparcida a lo largo de todo el espesor del material.

Para explicar mejor el procedimiento de absorción y esparcimiento nos remitimos a la figura (A-1). El flujo de energía parte de un punto A hacia un punto B a lo largo del camino  $dL$  atravesando una capa delgada de espesor  $dz$  que contiene agentes dispersores. La línea recta que une los puntos A y B tiene una longitud  $dr$  y hace un ángulo  $\phi$  con la superficie normal de la capa. La longitud real del camino que recorre la intensidad específica para atravesar esta capa es  $dL = dr = dz/\cos\phi$  donde haciendo uso de la trigonometría  $dz = \cos\phi dr$ .

Para obtener la longitud promedio del camino en términos de las intensidades de luz, que recorre el rayo de luz cuando atraviesa la capa en dirección ( $I_{\downarrow}$ ) y en la dirección ( $J_{\uparrow}$ ) se utilizan las siguientes ecuaciones

$$\langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos\phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_{\downarrow}} \frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos\phi} = \alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (\text{A-3})$$

$$\langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = dz \left\langle \frac{1}{\cos\phi} \right\rangle = dz \int_0^{\pi/2} \frac{1}{J_{\uparrow}} \frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{\cos\phi} = \alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (\text{A-4})$$

donde  $I_{\downarrow}$  es la intensidad específica de la luz,  $\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi}$  es la distribución angular de la intensidad de luz en el medio y  $\alpha_{I_{\downarrow}}$  es la distribución de la intensidad del flujo entrante al medio [19].

Cuando las intensidades pasan a través de la capa infinitesimal  $dz$  estas varían. Esta variación se puede expresar mediante las ecuaciones

$$(k + s)I_{\downarrow}\langle dL \rangle_{I_{\downarrow}} = (k + s)I_{\downarrow}\alpha_{I_{\downarrow}} dz \quad (\text{A-5})$$

$$(k + s)J_{\uparrow}\langle dL \rangle_{J_{\uparrow}} = (k + s)I_{\downarrow}\alpha_{J_{\uparrow}} dz \quad (\text{A-6})$$

donde  $k$  y  $s$  son las probabilidades de que la luz sea absorbida o esparcida por cada unidad de longitud del camino y las variables  $\alpha_{I_{\downarrow}}$  y  $\alpha_{I_{\uparrow}}$  son las distribuciones de la intensidad de flujo [19].

Si los flujos existen simultáneamente la disminución de la intensidad de los flujos que entran y salen cuando atraviesan la distancia infinitesimal  $dz$  están dados por las ecuaciones

$$\frac{dI_{\downarrow}}{dz} = -(k + s)I_{\downarrow}\alpha_{I_{\downarrow}} + s\alpha_{J_{\uparrow}}J_{\uparrow} \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{dJ_{\uparrow}}{dz} = (k + s)J_{\downarrow}\alpha_{J_{\downarrow}} - s\alpha_{I_{\downarrow}}I_{\downarrow} \quad (\text{A-8})$$

donde los signos indican las direcciones. Por convención  $I_{\downarrow}$  es positiva y  $J_{\downarrow}$  es negativa.

Comparando las ecuaciones A-7 con A-1 y A-8 con A-2 y asumiendo que  $\alpha_{I_{\downarrow}} = \alpha_{J_{\uparrow}} = \alpha = \text{cte}$ , los coeficientes de Kubelka-Munk están dados por  $K = \alpha k$  y  $S = \alpha s$ .

Si estudiamos la iluminación difusa, las distribuciones angulares de la intensidad de la luz  $I_{\downarrow}$  y  $J_{\downarrow}$  en el medio están dadas por la ecuación

$$\frac{\partial I_{\downarrow}}{\partial \phi} = I_{\downarrow} 2 \sin \phi \cos \phi = I_{\downarrow} \sin 2\phi \quad (\text{A-9})$$

$$\frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial \phi} = J_{\uparrow} 2 \sin \phi \cos \phi = J_{\uparrow} \sin 2\phi \quad (\text{A-10})$$

siempre y cuando la distribución no cambie al entrar al medio. Sustituyendo A-9 en A-3 o A-4 en A-10 se obtiene para luz difusa que  $\alpha = 2$ . A partir de este valor e igualando las ecuaciones A-1 con A-7 y A-2 con A-8, considerando esparcimiento isotrópico (independiente de la dirección) y tomando  $S$  como la mitad (para no contar doble) ya que en la teoría de Kubelka-Munk los dispersores esparcen luz solo en dos direcciones, se encuentra que  $S = s$  y  $K = 2k$ .

Es importante destacar que aunque la teoría de Kubelka-Munk no tiene en cuenta la existencia de interfaz entre el medio incidente y la muestra, es posible obtener una ecuación para la reflectancia debida solo a la presencia de las inhomogeneidades incrustadas en la muestra. Resolviendo las ecuaciones A-1 y A-2 para los flujos entrante y saliente y teniendo en cuenta la definición de reflectancia dada por

$$R_{\perp} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} \quad (\text{A-11})$$

se puede definir la *Reflectancia de Kubelka-Munk* como

$$R_{KM} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} = \frac{1 - R_{sus}[a - b \coth(bSz)]}{a + b \coth(bSz) - R_{sus}} \quad (\text{A-12})$$

donde  $z$  es el espesor de la muestra pigmentada,  $a = \frac{S+K}{S}$ ,  $b = (a^2 - 1)^2$  y  $R_{sus} = 0$  si el sustrato es negro y  $R_{sus} = 1$  si el sustrato es blanco.

Si el espesor de la muestra es infinito, con lo cual el coseno hiperbólico es igual a 1 y el efecto de la reflectancia del sustrato es despreciable porque la luz reflejada no alcanza a salir, es decir no se ve el fondo, la reflectancia se define como

$$R_{KM}|_{z \rightarrow \infty} = \frac{J_{\uparrow}}{I_{\downarrow}} \Big|_{z \rightarrow \infty} = \frac{1}{a + b} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}. \quad (\text{A-13})$$

# Bibliografía

- [1] M. Lufaso. *Perovskite synthesis and analysis using structure prediction diagnostic software. The Ohio State University. Tesis de Doctorado. Columbus (Estados Unidos) 2002.*
- [2] F. Montero, Macías. Rios, and C. Vegas. *Nueva ruptura para la obtención multiferroica de magnetoeléctricos monofásicos. Revista Tecnociencia Chihuahua. Vol 1. N.2 . Pp. 14. 2007.*
- [3] Myriam Cristina Reyes O. *Estudio de la respuesta ferróica en compósitos  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/BaTiO_3$ . Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestría 2010.*
- [4] Carlos Alarcón. *Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja  $Sr_2TiMoO_6$  utilizando el método de reacción de estado sólido. Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestría. 2011.*
- [5] Abdessamad Faik. *Estudio de las estructuras cristalinas y de las transiciones de fase en nuevos materiales de wolframio ( $Sr_2M^{+2}W^{+6}O_6$ ) y de antimonio ( $A_2M^{+3}Sb^{+5}O_6$ ) con estructura de perovskita doble. Universidad del País Vasco (España). Tesis de Doctorado. 2009.*
- [6] Antonio Lozano. *Estudio estructural y magnético de perovskitas de óxidos mixtos de Cobalto y Rutenio. Universidad de la Laguna. Tenerife(España). Tesis de Doctorado. 2003.*
- [7] Paula Kayser. *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Universidad Complutense de Madrid (España). Tesis de Doctorado. 2014.*
- [8] A.M Glazer. *Simple Ways of Determining Perovskite Structures. A31 p.(756-763) Physics Review. Estados Unidos. 1975.*
- [9] C. J Howard, B Kennedy, and P. Woodwar. *Ordered double perovskites a group theoretical analysis. B59 p.(463-471) University of Sidney. Estados Unidos. 1975.*

- [10] G King and Patrick M. *Cation ordering in perovskites. Journal of Materials Chemistry. Vol 20. Pp 3785-3796. 2010.*
- [11] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido. Tercera edición. Cap 2, 4, 7 y 13. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 2003.*
- [12] E. Bonet M.L. Jorda J. Mas y J.M. Meseguer. M. Robles, F. Romero. *Física básica de semiconductores. Cap 2. Editorial Parafino. Madrid (España). 1993.*
- [13] B.D Cullity. *Introduction to Magnetic Materials. Cap 4. Jhon Wiley & Sons. Canada. 2009.*
- [14] Whilberth Deza. *Desenvolvimento de imãs de Nd-Fe-B pelo processo MPI, aplicados em máquinas elétricas (motores). Universidade Do Rio Grande Do Sul (Brasil). Tesis de Doctorado. 2012.*
- [15] Edward M Purcell. *Electricidad y Magnetismo. Vol 2. Cap 3 y 4. Editorial Reverté. España. 1969.*
- [16] G. Halliday and Resnick R. *Física. Vol 2. Cap 37. Compañía editorial continental, S.A. México. 1994.*
- [17] Leonardo Carballo and Ramón Gómez. *Medición del ciclo histéresis de un material ferromagnético. Universidad Favaloro, Facultad de Ingeniería, Ciencias exactas y Naturales. Buenos Aires (Argentina). 2007.*
- [18] Humberto Perez. *Sustitución de  $Fe^{+3}$  por iones de Aluminio en Hexaferrita de Bario  $BaFe_{12}O_{19}$ . Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, unidad Querétaro. México. 2008.*
- [19] Askeland Donal. *Ciencia e Ingeniería de los materiales. Tercera edición. Pp. 618-619. International Thomson Editores., México, 1998.*
- [20] J. Pineda, A. Resendis, C. Rojas, and L. Cifuentes. *Teoría de Funciones de la Densidad. Principios de estructura de la materia. Notas de clase. Pp. 1-11. 2007.*
- [21] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. Ghen University. Pp 87- 90. Editorial Belgium. Estados Unidos. 2007.*
- [22] Miguel Ángel O. *Estructura Electrónica de metales simples de lantánidos. Universidad de las Américas Puebla (México). Tesis de Maestría. 2004.*
- [23] Jorge Cardona. *Producción y caracterización de nuevos materiales multiferróicos de la familia de  $RMn_{1-x}Fe_xO_3$  (R=Ho, Dy, Gd). Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestría. 2014.*

- [24] Callister William D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Cap 4. Editorial Reverte. Barcelona (España). 1995.*
- [25] Francisco Blanco. *Materiales cerámicos, sinterización , estado sólido. Universidad de Oviedo, Escuela de Minas. España. Pp. 7 2001.*
- [26] R.Jaime and F.Magdalena, editors. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de Investigación, Hospital la Fé. Valencia (España). 1994.*
- [27] Laura Nieto. *Determinación de las propiedades espectroscópicas y estudio de reacciones en fase heterogénea de nuevos compuestos orgánicos oxigenados presentes en la tropósfera. Repositorio institucional de la UNLP. Tesis de Doctorado. 2008.*
- [28] Eugene Hecht, editor. *Teoría y problemas de óptica. Cap 6. Pp 123-136. Editorial MacGraw Hill. México. 1974.*
- [29] J. Torrent and V. Barrón. *Diffuse Reflectance Spectroscopy. Universidad de Córdoba. Madrid (España). 2003.*
- [30] A. Rosales and J.A Rivera. *Funcionamiento de un magnetómetro (VSM). Revista Colombiana de Física. A.38 N.2 pág (77) 2007.*
- [31] Ana S. J and Ricardo. J. *Magnetómetro de Gradiente alterno de Campo. Escuela técnica superior de ingenieros industriales y telecomunicaciones. Universidad pública de Navarra. España. Tesis de grado. 2011.*
- [32] José Navarro. *Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo  $A_xSr_2FeMo_6$  y su aplicación a un potenciómetro sin contactos. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (España). Tesis de Doctorado. 2003.*
- [33] Rubén Martínez. *Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno. Universidad Autónoma de Madrid. Tesis Doctoral. 2012.*
- [34] Gonzalo Martínez. *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo Hidrocalcita de Cobalto. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Departamento de Ciencia de Materiales. México D.F. Tesis de Maestría. 2007.*
- [35] Maria Luisa Ramón. *Introducción al método Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Notas de clase. Universidad Nacional Autónoma de México. Pp 34. 2007.*
- [36] P.Germán and R.Hernan. *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld. Teoría y software de refinamiento. Universidad del Valle, Cali Colombia, 2015.*

- [37] Ramón Luisa. *Determinación del tamaño del cristal usando software Jade 6,5*. Pp 14-16. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
- [38] Pérez Germán . *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld. Teoría de Software de Refinamiento. Colección notas de clase*. Pp 63-66. Universidad del Valle ( Cali). 2015.
- [39] Erika. O. *Caracterização estrutural dos compostos  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ce_{0,2}MnReO_6$  através da técnica de aborção de raio X*. Universidade Federal Do Espírito Santo. Tesis do mestrado. 2014.
- [40] A. Cavagna. *Spin glass theory Minischool*. Pp 10-22. Baugalore (India). 2004.
- [41] S.V. Halilov, A. Ya. Perlov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, and Y.N. Antonov. *Magnetocrystalline anisotropy energy in cubic Fe, Co, and Ni: Applicability of local spin density theory reexamined*. *Phys. Rev. B* 57 9557, 1998.
- [42] K. He, H. Xu, Z. Wang, L. Cheng, and J. Mater. *Hopkinson Effect in Soft Magnetic Materials*. *Sci.Technof* 16, 145. 2000.
- [43] C.Y. Tsai, H.R. Chen, F.C. Chang, W.C. Tsai, H.M. Cheng, Y.H. Chu, C.H. Lai, and W.F . Hsich. *Stress-mediated magnetic anisotropy and magnetoelastic coupling in epitaxial multiferroic  $PbTiO_3$ - $CoFe_2O_4$  nanostructures*. *Appl. Phys Lett* 102, 1132905. 2013.
- [44] G. Busca. *The use of Infrared spectroscopy Methods, In: Metal Oxide Catalysis, Vol 1, Edited by S.D Jackson and J.S.J Hargreaves, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Glasgow, UK, Pp. 1-10 2009*.
- [45] Ana Keiman. *Propiedades ópticas de polímeros aplicadas a pinturas decorativas*. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de grado. 2011.
- [46] V. Kurma, Sharma S. Kr., T. P Sharma, and V. Singh. *Optical Materials* 12, 115 .1999.
- [47] Natividad G. *Síntesis, caracterización y análisis de las propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en  $CeO_2/TiO_2$* . Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias. Tesis de Maestría. 2013.
- [48] Sosa William . *Cálculos termodinámicos, electrónicos y magnéticos para el compuesto de  $Sr_2MnSbO_6$  mediante DFT*. Universidad Nacional de Colombia. Grupo de materiales GEMA. Tesis de Maestría. 2013.
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, and J. Kvasnicka, D. Luitz. *WIEN2K, An augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. University of Technology. Vienna. 2013.

- 
- [50] A. Otero and V. Luaña. *Wien2k: Un código FPLAPW. Departamento de Física y Química analítica. Universidad de Oviedo. España. Tesis de Maestría. 2009.*
- [51] L Pueyo. *Estructura electrónica de superficies y sólidos. Universidad de Oviedo. España. Tesis de Doctorado. 2005.*
- [52] W. Sosa. *Cálculos termodinámicos, electrónicos y magnéticos para el compuesto de  $Sr_2MnSbO_6$  mediante DFT. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Tesis de Maestría. 2013.*
- [53] A Lozano. *Estudio estructural y magnético de perovskitas de óxidos mixtos de Cobalto y Rutenio. Universidad de Laguna. Tenerife (España). Tesis de Doctorado. 2003.*
- [54] S. Wahyu and C. Stefano. *High-throught electronic band structure calculations: Challenges and tools. Depart of Mechanical Engineering and Materials Science. Estados Unidos. Pp. 299-312. 2010.*
- [55] L. Sánchez and J.R. Jurado. *Correlación entre la estructura de bandas y las propiedades físicas de óxidos cerámicos de la perovskita con metales de transición (I): propiedades de conducción electrónica. Boletín de la sociedad española. Cerámica y Vidrio. Madrid (España). 2001.*
- [56] C.P. Mejia, J.A. Rodriguez, and M. Fajardo. *Dependencia con la presión de la estructura electrónica del Germanio. Revista Colombiana de Física. No.3 Vol.38. Pp. 1094-1097. 2006.*