

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS DE
LA FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3) VÍA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
(DFT), PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES

TESIS

Presentada por:

Bach. Alicia Graciela Condori Quispe

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

TACNA-PERÚ

2024



Acta de Sustentación de Tesis N° 402

En la ciudad de Tacna, en el auditorium de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, siendo las 11:00 horas del día 1 de diciembre del 2023, estando presente el jurado calificador nominado por Resolución de Facultad N° 10717 - 2023 - FACI/UNJBG, conformado por los siguientes docentes:

- Dr. Jesus Alfredo Chacaltana Garcia Presidente
- Dr. Efraim Mamani Flores Secretario
- Dra. Lidia Narda Vilca Quispe Vocal

Acto seguido, se dio lectura a la Resolución correspondiente, y del mismo modo se dio lectura al Artículo 22° del Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

A continuación, el Presidente del Jurado instó a la Bachiller:

Alicia Esraclita Condori Quispe, a exponer la Tesis titulada: "Determinación de Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Estructura de Bismuto (BiFeO_3) vía Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares." Para optar el Título Profesional de Licencia en Física aplicada.

Siendo las 11:38 am horas, la tesisista concluye su exposición, luego se procedió a la formulación de las Preguntas por parte de los miembros del jurado calificador. Terminado este proceso, se invitó a que los miembros del jurado emitan su calificación de acuerdo a reglamento. El promedio de la calificación dio el siguiente resultado: Aprobado por unanimidad, por mayoría con el calificativo de 16, de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

Siendo las 12:10 horas, se dio por concluido el acto de sustentación de la Tesis, firmando los señores miembros del jurado calificador, en señal de conformidad.

Dr. Jesus Alfredo Chacaltan Garcia

Presidente

Dr. Efraim Mamani Flores

Secretario

Dra. Lidia N. Vilca Quispe

Vocal

CONSTANCIA DE SIMILITUD

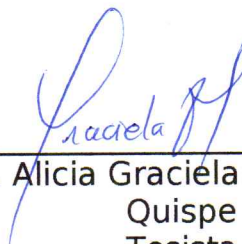
Yo, EFRACIO MAMANI FLORES, docente adscrito al Departamento Académico de Física de la Facultad de Ciencias, en mi condición de asesor acreditado por la resolución de Facultad N°10531-2023-FACI-UNJBG de la tesis titulada “**Determinación de Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO₃) vía Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares**” presentada por la Bach. Alicia Graciela Condori Quispe, según la revisión del software de **TURNITIN** al informe de tesis este tiene una **SIMILITUD DEL 5 %**, por lo que se deja constancia que la tesis se encuentra en el nivel **PERMITIDO**.

Se expide la presente constancia, a solicitud del interesado para los fines que considera conveniente.

Tacna, 23 de agosto de 2024



Dr. Efracio Mamani
Flores
Asesor de Tesis



Bach. Alicia Graciela Condori
Quispe
Tesisista

DEDICATORIA

*A mis motores de vida, mis
hijas Fabiola y Antonella.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo especialmente a mis asesores de tesis, Dr. José Antonio Tiburcio Moreno, y al Dr. Efracio Mamani Flores, por su buena voluntad, disposición y confianza en mi persona para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradecer también al Proyecto de investigación "Estudio de materiales ferroeléctricos (BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$) y su aplicación en celdas solares" por permitirme a través de esta tesis ser parte de los resultados de éste.

Así mismo, agradecer a todos los profesores y personal administrativo de la Escuela Profesional de Física por su vocación de servicio permitiendo mi adecuada formación profesional.

Finalmente, mis agradecimientos a mis padres, hermanos, amigos, colegas por motivarme y acompañarme en este proceso de elaboración de mi trabajo de tesis.

A todos ustedes, mis mayores agradecimientos.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTOS	V
ÍNDICE GENERAL.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMEN	XIII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUCCIÓN	XV
CAPÍTULO I	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO.....	1
1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	4
1.3.1. <i>Problema General</i>	5
1.3.2. <i>Problemas específicos</i>	5
1.4. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN.....	5
1.5. OBJETIVOS.....	6
1.5.1. <i>Objetivo General</i>	7
1.5.2. <i>Objetivos Específicos</i>	7
1.6. HIPÓTESIS	7

1.6.1. Hipótesis General.....	7
1.6.2. Hipótesis Específicas	7
1.7. OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE ESTUDIO	20
1.8. VARIABLES E INDICADORES	22
1.8.1. Variable Independiente:.....	22
1.8.2. Variable Dependiente.....	22
1.9. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN	22
1.10. CARACTERÍSTICA DE LA INVESTIGACIÓN	23
1.10.1. Tipo de Investigación.....	23
CAPÍTULO II	24
MARCO TEÓRICO.....	24
2.1. FERRITA DE BISMUTO (BIFEO ₃).....	24
2.1.1. Estructura Cristalina.....	24
2.2. EL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS.....	26
2.3. APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER	28
2.4. MÉTODO DE HARTREE	29
2.5. TEORÍA DE HARTREE-FOCK.....	33
2.6. LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	37
2.7. TEORÍA DE THOMAS-FERMI	38
2.8. LOS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	40
2.9. ECUACIONES DE KOHN Y SHAM.....	44
2.10. FUNCIONALES DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN.....	46
2.10.1 Aproximación de Densidad Local	47
2.10.2. Aproximación del Gradiente Generalizado	49

2.10.3. El Método DFT+U	52
2.11. SISTEMAS PERIÓDICOS	56
2.11.1. Teorema de Bloch	56
2.12. PSEUDOPOTENCIALES	59
2.13. DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD LOCAL DE ESTADOS	61
CAPÍTULO III	63
MARCO METODOLÓGICO	63
3.1. ESTUDIO DE CONVERGENCIA	66
3.1.1. Energía de corte	66
3.1.2. Optimización de puntos K	66
3.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES	66
3.2.1. Optimización del parámetro de red de BiFeO ₃	67
3.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	67
3.4. PROPIEDADES ÓPTICAS	68
CAPÍTULO IV	69
RESULTADOS	69
4.1. ESTUDIO DE CONVERGENCIA	69
4.1.1. Energía de Corte	69
4.1.2. Optimización de puntos-k	70
4.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES	72
4.2.1. Optimización del Parámetro de Red	72
4.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	83
4.3.1. Densidad de Estados (DOS) y Densidad Parcial de Estados (PDOS)	83
4.3.2. Estructura de bandas de energía	89

4.4. PROPIEDADES ÓPTICAS	94
4.4.1. <i>Función Dieléctrica (parte imaginaria)</i>	94
4.4.2. <i>Densidad conjunta de estados (JDOS)</i>	95
4.4.3. <i>Índice de refracción (parte imaginaria)</i>	96
4.4.4. <i>Coefficiente de absorción</i>	97
DISCUSIÓN	99
CONCLUSIONES	101
RECOMENDACIONES	103
REFERENCIAS	104
ANEXO.....	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Determinación de Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) vía Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.	20
Tabla 2 Valores Ecut y puntos-k optimizados con los funcionales PBE y LDA.....	72
Tabla 3 Parámetro de red, estructura cúbica BiFeO_3	75
Tabla 4 Parámetro de red, estructura rombohedral BiFeO_3	76
Tabla 5 Parámetro de red optimizado para red cúbica.	79
Tabla 6 Parámetro de red optimizado para red rombohedral.....	82
Tabla 7 Matriz de Consistencia.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura cristalina del BiFeO_3 : celda unitaria romboédrica, (b) celda unitaria hexagonal y (c) celda unitaria pseudocúbica.	25
Figura 2 Celda unitaria convencional del BiFeO_3 : (a) estructura cúbica ($Pm3m$) y b) estructura rombohedral ($R3c$).	63
Figura 3 Diagrama de flujo.	65
Figura 4 Energía de corte para estructura cúbica de la BiFeO_3	69
Figura 5 Energía de corte para estructura rombohedral de la BiFeO_3	70
Figura 6. Malla de puntos-k para estructura cúbica de la BiFeO_3	71
Figura 7 Malla de puntos-k para estructura rombohedral de la BiFeO_3	71
Figura 8 Optimización geométrica del parámetro de red para BiFeO_3 estructura cúbica.	73
Figura 9 Optimización Geométrica del Parámetro de red para BiFeO_3 estructura rombohedral.	74
Figura 10 Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura cúbica.....	76
Figura 11 Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura cúbica.....	77
Figura 12 Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura rombohedral.	79
Figura 13 Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura rombohedral.	80
Figura 14 Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura rombohedral.	81
Figura 15 Densidad total / parcial de estados para BiFeO_3 , red cúbica-PBE	84

Figura 16 Densidad total / parcial de estados para BiFeO_3 , red cúbica-PBE+U.....	85
Figura 17 Densidad total / parcial de estados para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE.....	86
Figura 18. Densidad total / parcial de estados para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE+U1.	87
Figura 19 Densidad total / parcial de estados para el BiFeO_3 , red rombohedral-PBE+U2.	88
Figura 20 Estructura de bandas para BiFeO_3 , red cúbica-PBE.....	90
Figura 21 Estructura de bandas para BiFeO_3 , red cúbica-PBE+U.	91
Figura 22 Estructura de bandas para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE.	92
Figura 23 Estructura de bandas para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE+U1.....	93
Figura 24 Estructura de bandas para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE+U2.....	94
Figura 25 Función dieléctrica para BiFeO_3 : Cúbica (rojo) y Rombohedral (azul).....	95
Figura 26 JDOS para BiFeO_3 : Cúbica (rojo) y Rombohedral (azul).....	96
Figura 27 Coeficiente de refracción para BiFeO_3 : cúbica (rojo) y rombohedral (azul). ...	97
Figura 28 Coeficiente de absorción para BiFeO_3 : cúbica (rojo) y rombohedral (azul). ...	98

RESUMEN

El objetivo de la tesis, es estudiar el material Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), a través de la determinación de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas a través de cálculos de primeros principios apoyados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Se estudian la estructura cúbica y rombohedral de la BiFeO_3 con los funcionales PBE (Perdew-Burke-Emzerhoy), LDA (Aproximación de Densidad Local), y el método DFT+U. El proceso se realiza mediante el uso del paquete Quantum Espresso. Se inicia con la determinación de la energía de corte para el número de ondas planas y la malla de puntos-k adecuadas para garantizar precisión y menor costo computacional. Se ha realizado la optimización de los parámetros de red a través de dos métodos, el método geométrico y el método de relajación estructural para ambas estructuras con los funcionales PBE y LDA. Se calculó la densidad total de estados (DOS) y la densidad parcial de estados (PDOS), así como la estructura de bandas, obteniéndose los valores del Band Gap para las estructuras cúbica y rombohedral. Con el cálculo de estos parámetros se determinaron las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la BiFeO_3 permitiendo explorar su idoneidad para aplicaciones en celdas solares.

Palabras clave: Densidad de estados, Estructura de bandas, Parámetros de red, Parámetros de convergencia, Teoría Funcional de la Densidad.

ABSTRACT

The objective of the thesis is to study the material Bismuth Ferrite (BiFeO_3), through the determination of the structural, optical and electronic properties through first principles calculations supported by Density Functional Theory (DFT). The cubic and rhombohedral structure of BiFeO_3 is studied with the PBE (Perdew-Burke-Emzerhoy), LDA (Local Density Approximation), and the DFT+U method. The process is done by using the Quantum Espresso package. It begins with the determination of the cutting energy for the number of plane waves and the appropriate k-point mesh to guarantee precision and lower computational cost. The optimization of the network parameters has been carried out through two methods, the geometric method and the structural relaxation method for both structures with the PBE and LDA functionals. The total density of states (DOS) and the partial density of states (PDOS) were calculated, as well as the band structure, obtaining the Band Gap values for the cubic and rhombohedral structures. With the calculation of these parameters, the structural, optical and electronic properties of BiFeO_3 were determined, allowing us to explore its suitability for applications in solar cells.

Keywords: Density of states, Band structure, Network parameters, Convergence parameters, Density Functional Theory.

INTRODUCCIÓN

Últimamente ha habido mucho interés por descubrir y desarrollar nuevos materiales que permitan el diseño y desarrollo de dispositivos más eficientes y a un menor costo, lo cual ha conllevado al estudio tanto teórico como experimental de diferentes materiales destacando los de tipo multiferroicos, los cuales han despertado mayor curiosidad sobre la comunidad científica como académica debido a sus diversos usos en el desarrollo tecnológico. El avance en el estudio de estos materiales se debe al mejoramiento de nuevas técnicas de estudio que han permitido describir al material con mayor grado de precisión a un menor costo computacional como es el uso del método de primeros principios en el que se sustenta la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), aplicados mediante software de simulación como Quantum Espresso, el presente estudio se basará en este método.

Entre las sustancias multiferroicas de mayor investigación esta la ferrita de bismuto BiFeO_3 cuyos estudios han demostrado sus usos potenciales en espintrónica, sensores y sistemas con varios estados de memoria. Además de sus cualidades multiferroicas, este material es un sustituto potencial de las cerámicas como las PZT (cerámicas piezoeléctricas) tradicionales, debido a su falta de plomo en su estructura (Catalan & Scott, 2009; Mazumder, Sujatha Devi, Bhattacharya, Choudhury, y Sen, 2007). La determinación de las características estructurales, ópticas y eléctricas de la ferrita de bismuto BiFeO_3 es el objetivo de la presente tesis, según la Teoría del Funcional de la Densidad DFT para su aplicación en celdas solares.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Antecedentes del Estudio

Existe un gran número de trabajos de investigación dedicados al estudio de materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita para su uso en la producción de células solares.

Específicamente, en el año 2009 (Cheong, S.W.) se dan a conocer nuevas potencialidades para un material ferroeléctrico, la “Ferrita de Bismuto” donde notan propiedades fotovoltaicas para los monocristales (Choi, Lee, Choi, Kirykhin, & Cheong, 2009) y películas delgadas. Se observa un efecto fotovoltaico de luz visible sustancial en las estructuras de diodos BiFeO_3 . Durante el 2012, se realizan estudios utilizando enfoques ab-initio sustentados en la teoría funcional de la densidad (DFT) para investigar las características del BFO, en los que se sugiere un plan para mejorar su reacción, empleando técnicas de primeros principios para llevar a cabo una búsqueda organizada de las fases posiblemente estables de esta sustancia. Teniendo en cuenta las distorsiones más frecuentes entre los óxidos del tipo perovskita, se descubren muchos mínimos de energía locales. En este estudio repasamos la amplia gama de estructuras de baja simetría que se han encontrado y cómo estos resultados se relacionan con las investigaciones experimentales más actuales sobre esta molécula. (Sholl & Steckel, 2009).

Mas adelante en el año 2014, el objetivo de los experimentos fue demostrar el efecto fotovoltaico en capas de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ y replicarlo en películas delgadas

de BiFeO_3 , permitiendo identificar el comportamiento ferroeléctrico de las muestras analizadas. Finalmente, utilizando luz ultravioleta incidente con una longitud de onda de 365 nm, fue posible determinar el efecto fotovoltaico en las películas de BFO mediante curvas I-V mediante mediciones tanto en la oscuridad como bajo la luz (Martínez Aguilar, 2014). Las extraordinarias propiedades de los materiales con tipo de estructura perovskita para aplicaciones fotovoltaicas que se han revelado desde hace más de una década motivan a la comunidad científica a seguir investigando este material por ser de gran impacto a nivel mundial.

1.2. Descripción del Problema

Actualmente, el silicio cristalino se emplea en la producción de células solares. A 300K, su ancho de banda prohibida es ($E_g = 1,12\text{eV}$), que es menor que el valor teórico propuesto por Hans Queisser y William Shockley. (Shockley & Queisser, 1961), esto reduce la eficiencia máxima de una célula solar al 29%. El término semiconductor tipo "n" se refiere a una clase de materiales semiconductores que tienen un exceso de electrones o cargas negativas. Algunos materiales se denominan tipo "p" porque tienen un exceso de "huecos" (cargas positivas) o una escasez de electrones. La combinación de estas sustancias induce la creación de un campo eléctrico interno que permite la dispersión de cargas producidas por la absorción de fotones (o radiación electromagnética); este proceso se conoce como efecto fotovoltaico (Martínez Aguilar, 2014). En cambio, han sido investigados en los últimos años nuevos materiales que presentan la estructura del tipo BFO_x , como la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), mostrando un alto grado de potencial fotovoltaico como resultado del valor del ancho de banda

prohibida y el efecto de la fotocorriente que permitiría realizar este proceso con mayor eficiencia y sencillez.

En este proyecto, estudiamos una estrategia para determinar una forma estructural más eficiente, para el sistema romboédrico de la Ferrita de Bismuto en las posiciones de Wyckoff 2a y 6b, cuando los átomos de Bismuto están ubicados en $x = 0$, y el átomo de fierro está centrado en $x = 0.221$, permitiendo la existencia de un campo eléctrico interno debido a la asimetría de dos celdas adyacentes produciéndose una polarización espontánea producto del arreglo no centrosimétrico de los iones (González Vázquez, 2016). En este sentido, la teoría funcional de la densidad (DFT) se utiliza para examinar las características estructurales del BiFeO_3 . Esta teoría ofrece un método variacional diferente para resolver el problema de Schrödinger, en el cual la aplicación de algunas aproximaciones facilita su cálculo. En cambio, se debe tener en cuenta el término de intercambio y correlación que agrupa todas las contribuciones que no conocemos y que aunque no conocemos su valor real podemos obtener valores de energía y densidades que están extremadamente cerca de los verdaderos aproximándolos usando una serie de técnicas. Ahora bien, si aplicamos DFT al estudio de sistemas cristalinos tendremos que superar algunas limitaciones del cálculo de parámetros que nos conlleven a un adecuado estudio del comportamiento y propiedades adecuados para su aplicación en celdas solares. A continuación, mencionamos algunas de estas limitaciones y la manera de cómo superarlas.

Dado que hay una cantidad infinita de electrones que no interactúan, se hace imposible solucionar las ecuaciones de Khon-Sham, incluso cuando el termino de Intercambio – correlación se aproxima razonablemente. Por tal motivo y en aplicación del teorema de Bloch para sistemas cristalinos, se puede caracterizar las propiedades del material únicamente estudiando las propiedades de la celda unidad sin necesidad de estudiar el sistema al infinito, es lo que se llama las funciones de Bloch (Charles Kittel, 1996). Por lo tanto, es imperante la determinación de un punto de corte para la expansión de ondas planas que me define cuál es la escala de longitud de onda más pequeña a la que voy a llegar.

Se minimiza con respecto a la densidad electrónica el funcional de energía electrónica. Asimismo, se calcula el ancho de la banda prohibida el cual viene a ser una de las propiedades electrónicas, el entendimiento de esta propiedad permitiría lograr mayor eficiencia en el diseño de celdas solares.

1.3. Formulación del Problema

Los cálculos de primeros principios (*ab initio*) buscan predecir las características de los materiales derivadas de las ecuaciones básicas de la mecánica cuántica, como la ecuación de Schrödinger. Los métodos *ab initio* se subdividen en métodos de “función de onda”, los cuales incluyen Hartree Fock, los Multireferenciales, de Interacción de configuraciones, Clúster acoplados y métodos perturbativos, y métodos cuánticos. Por otro lado, se tiene los “métodos de la densidad funcional”, esto es lo que es la "Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)". (San Fabián, 2019).

1.3.1. Problema General

En función a la conceptualización anterior, se puede formular el problema de la siguiente forma: ¿Es posible determinar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares?

1.3.2. Problemas específicos

- ¿Es posible estudiar las propiedades estructurales de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares?
- ¿Es posible estudiar las propiedades ópticas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares?
- ¿Es posible estudiar las propiedades electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad - (DFT), para aplicaciones en celdas solares?

1.4. Justificación e Importancia de la Investigación

Para promover el desarrollo social y económico, así como la mejora de la salud y el bienestar de las personas, existe una demanda creciente de energía y servicios relacionados. Los servicios energéticos son necesarios para que todas las civilizaciones satisfagan las necesidades humanas básicas (como cocinar, iluminación, ambiente, movimiento y comunicación), así como para las actividades industriales. Los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) se han utilizado más ampliamente en todo el mundo desde

alrededor de 1850, y han llegado a convertirse en la principal fuente de energía, situación que ha contribuido al incremento de la temperatura promedio producto de las altas concentraciones de GEI a nivel mundial. ((IPCC), 2018)

En este sentido, la energía solar y otras energías alternativas están empezando a volverse más populares como medio para reducir el calentamiento global, mediante la conversión en energía eléctrica a través de la fabricación de celdas solares. Sin embargo, la baja eficiencia de las celdas solares ha conllevado a plantear nuevos estudios de materiales a fin de mejorar su eficiencia y rentabilidad en su fabricación. Uno de los materiales que ha tenido gran impacto en la última década es el estudio de los materiales ferroeléctricos como la BiFeO_3 que están abriendo un nuevo campo de aplicación en la fabricación de celdas solares. Estos estudios no serían posibles de no plantearse metodologías cada vez más sencillas para solucionar la ecuación de Schrödinger, entre las más importantes se encuentra la teoría del funcional de densidad permitiendo el tratamiento de sistemas más grandes y el cálculo de más propiedades, ya que sus ecuaciones son significativamente más fáciles de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de la mecánica cuántica u otras aproximaciones. Por tanto, el proyecto propuesto estudia las propiedades de Ferrita de Bismuto (FeBiO_3) vía teoría funcional de la densidad para determinar su uso en la fabricación de celdas solares.

1.5. Objetivos

Los siguientes son los objetivos de la investigación:

1.5.1. Objetivo General

Determinar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Estudiar las propiedades estructurales de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.
- Estudiar las propiedades ópticas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.
- Estudiar las propiedades electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis General

Sí es posible determinar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de Densidad (DFT) para aplicaciones en celdas solares.

1.6.2. Hipótesis Específicas

- Sí es posible estudiar las propiedades estructurales de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad - (DFT), para aplicaciones en celdas solares.

- Sí es posible estudiar las propiedades ópticas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.
- Sí es posible estudiar las propiedades electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de la Densidad - (DFT), para aplicaciones en celdas solares.

1.7. Operacionalización de las Variables de Estudio

Tabla 1.

Determinación de Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) vía Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares.

Variables	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores	Unidad de Medida
Variable independiente: Teoría del Funcional de la Densidad	La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una teoría que describe sistemas de N cuerpos correlacionados (Martin, 2004), llegando a modelar sistemas de mil átomos o más (Payne y col., 1992), mediante aproximaciones a la ecuación de Schrödinger.	Se implementa DFT empleando el método de ondas planas y pseudopotenciales así como las aproximaciones de densidad local LDA y de gradiente generalizado GGA, implementado en el Código Quantum Espresso.	Estado fundamental	Pseudopotenciales	PAW (Onda Aumentada del Proyector).
				Correlación e Intercambio	LDA y GGA
				Parámetro de Hubbard	eV. (electron-voltio)

Variable dependiente: Sistema electrónico fundamental (Bulk) de Ferrita de Bismuto	La ferrita de bismuto (BiFeO ₃) es uno de los multiferroicos magnetoeléctricos más investigados debido a su multiferroicidad a temperatura ambiente. La temperatura ambiente ferroeléctrica en la fase bulk de BiFeO ₃ corresponde a una estructura de perovskita distorsionada romboédricamente en el grupo espacial $R3c$.	Mediante el uso del código Quantum Espresso se realiza la optimización del parámetro de red. Sobre la base de la red optimizada se realizan todos los demás cálculos.	Propiedades estructurales	Parámetros de la red	Å (angstrom)
			Propiedades electrónicas	Densidades de estados	N° estados/eV
				Banda prohibida	eV.
			Propiedades ópticas	Densidad conjunta de estados	N° estados/eV
				Índice de refracción	adimensional
				Coefficiente de absorción	nm ⁻¹
				Función dieléctrica	eV.

1.8. Variables e Indicadores

1.8.1. *Variable Independiente:*

Teoría del Funcional de la Densidad.

Indicadores:

- Pseudopotenciales
- Funcionales de Correlación e Intercambio (LDA, PBE)
- Parámetro de Hubbard

1.8.2. *Variable Dependiente*

Sistema Electrónico Fundamental (*Bulk*) de Ferrita de Bismuto

Indicadores:

- Propiedades estructurales: Parámetros de la red de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3).
- Propiedades electrónicas: Densidades de estados y Estructura de bandas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3).
- Propiedades ópticas: Densidad conjunta de estado, índice de refracción, coeficiente de absorción y cálculo de la función dieléctrica de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3).

1.9. Limitaciones de la Investigación

Entre las limitaciones que se tuvo de superar fue la falta de un ordenador (mayor a dos núcleos) con capacidad para procesar información de estructuras mayores a los 10 átomos limitando nuestro estudio a las estructuras cúbica y rombohedral de la Ferrita de Bismuto, en las que se tuvo que esperar hasta mas de dos días de procesamiento pero que al final sí se obtuvieron los resultados.

De toda la gama de materiales ferroeléctricos que existen en la actualidad con posibilidad de aplicación en celdas solares cuya estructura tipo perovskita permiten la generación de un campo eléctrico permanente posibilitan su comportamiento como materiales semiconductores, algunos de estos materiales tienen potenciales aplicaciones en diferentes dispositivos tales como almacenamiento de energía y semiconductores. En el presente estudio, se limita esta gama de alternativas al estudio de la Ferrita de Bismuto analizando en forma teórica sus propiedades estructurales y determinación de parámetros ópticos y electrónicos para potenciales aplicaciones en celdas solares.

1.10. Característica de la Investigación

1.10.1. Tipo de Investigación

Aplicación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)

La base física de la ferrita de bismuto (BiFeO_3), un prometedor material multiferroico a temperatura ambiente, ha llamado mucho la atención debido a sus usos potenciales en sensores, espintrónica, dispositivos de almacenamiento y otros dispositivos electrónicos. (Yang, Li, Yang, Zhang, & Li, 2011)

La BiFeO_3 está siendo estudiada por sus características antiferromagnéticas y ferroeléctricas, así como por su posible uso en acoplamiento magnetoeléctrico. (Safi & Shokrollahi, 2012). Para el orden ferroeléctrico a una temperatura de Curie alta (T_{Curie}) de aproximadamente 830°C , las altas temperaturas de transición de fase de la BiFeO_3 son de sumo interés, según referencia (Sosnowska, Peterlin, & Steichele, 1982), además muestra una temperatura de Néel ($T_{\text{Néel}}$) de aproximadamente 370°C , lo que indica un ferromagnetismo débil y antiferromagnético (Layek & Verma, 2012); esto la convierte en la única sustancia descubierta hasta ahora que puede emplearse como multiferroico a temperatura ambiente.

2.1.1. Estructura Cristalina

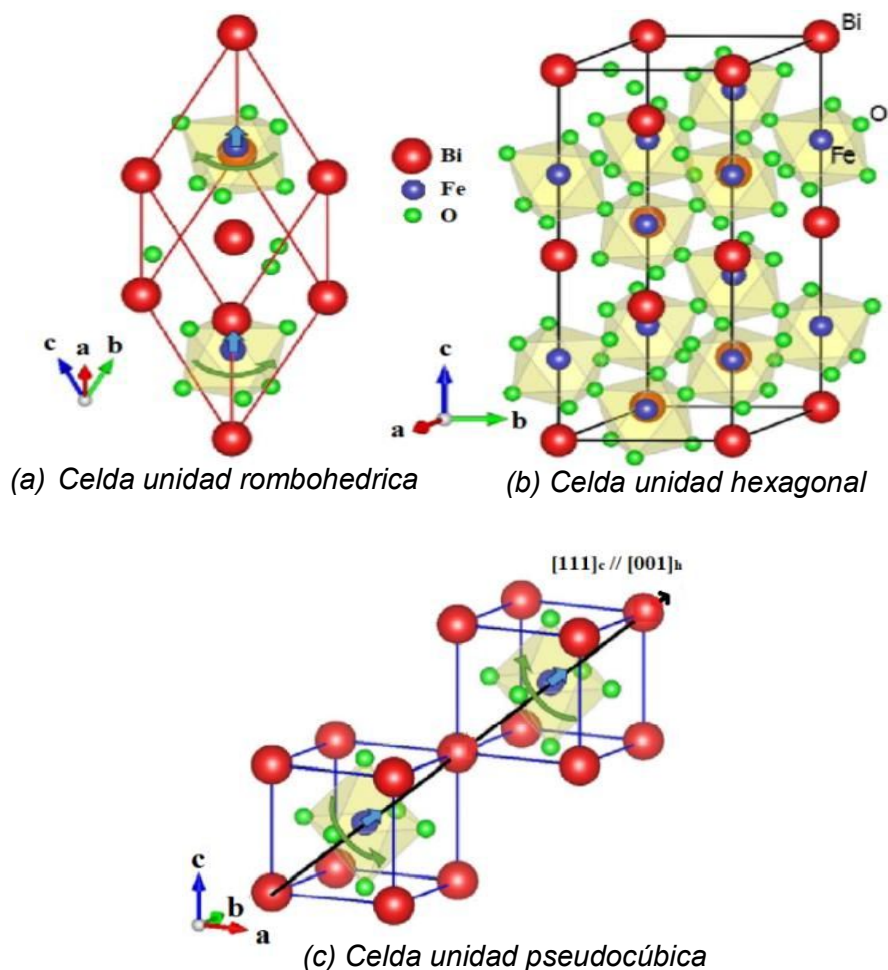
La BiFeO_3 es miembro del grupo espacial $R3c$ (No. 161) y posee una estructura de perovskita distorsionada de tipo romboédrico. Para caracterizar la estructura se puede utilizar una celda de perovskita romboédrica distorsionada con parámetros de red $a_{\text{romb}} = 5,6343 \text{ \AA}$, un ángulo $\alpha_{\text{romb}} = 59,348^\circ$ y una cadena $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{+3}$ con un ángulo de $154,1^\circ$. También se puede utilizar una hexagonal,

con parámetros de red $a_{\text{hex}}=b_{\text{hex}}=5,5787 \text{ \AA}$ y $c_{\text{hex}}=13,8688 \text{ \AA}$, para caracterizar la celda unitaria. También está representado por el pseudocúbico, como se observa en la Figura 1 (Kubel & Schmid, 1990).

Hay dos cationes presentes en la estructura tipo perovskita, ABO_3 , de la ferrita de bismuto: un catión Fe^{+3} en el lado B que causa la magnetización, y un catión Bi^{+3} que ocupa el sitio A donde la polarización es inducida principalmente por un par solitario ($6s^2$ orbital) (Martin, y otros, 2008).

Figura 1

Estructuras cristalinas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)



Nota: Adaptada de (Kubel & Schmid, 1990)

2.2. El Problema de Muchos Cuerpos

Se considera una porción de un material, al cual se desea analizar a nivel microscópico, el sistema en cuestión estará compuesto por muchos electrones, núcleos, partículas, etc. La teoría de muchos cuerpos trata de estudiar analíticamente estos sistemas en función del conocimiento de sus propiedades y de las interacciones entre los núcleos, electrones y éstos interaccionando entre sí. La descripción del sistema se realiza a través de Hamiltoniano de muchos cuerpos de la que obtendremos una descripción de N- electrones interaccionando con M -núcleos.

La ecuación 1 ilustra cómo se pueden emplear las posiciones de los núcleos N y M para expresar la función de onda que representa el sistema.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N ; R_1, R_2, \dots, R_M). \quad (1)$$

Por lo tanto, con el fin de conocer la función de onda, se debe resolver la ecuación de Schrödinger, denotado por la ecuación 2,

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (2)$$

donde H es el operador Hamiltoniano y su valor propio es la energía E. Considerando que el Hamiltoniano cambia de un sistema a otro, su operador H queda expresado como la suma de la Energía cinética (E_c) con la Energía potencial (E_p). Reemplazando en la ecuación 2, los componentes del operador Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger queda expresado como la ecuación (3),

$$(E_c + E_p)\Psi = E\Psi. \quad (3)$$

Ahora, al tener en cuenta las diferentes interacciones entre electrones, núcleos y entre sí mismos, podemos expresar la ecuación 3, sólo dependiente del espacio, la cual viene expresada como la ecuación 4,

$$\left[-\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_{i \neq I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = E\Psi \quad (4)$$

donde \hbar denota la constante de Planck reducida, M y m representan las masas del núcleo y del electrón, respectivamente, R_I y Z_I las coordenadas y la carga del núcleo I , y r_i el i ésimo electrón. Cinco términos componen este operador hamiltoniano: la energía cinética de los núcleos está representada por el primer término, la energía cinética de los electrones por el segundo, la atracción de Coulomb entre el núcleo y los electrones por el tercero, la repulsión de Coulomb entre los electrones y los núcleos por el cuarto, y la repulsión de Coulomb entre los núcleos por el quinto.

Por simplicidad, se puede expresar la ecuación 4, en función a sus unidades atómicas, como se muestra en la ecuación 5,

$$\begin{aligned}
& \left[- \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i \neq I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi \\
& = E\Psi .
\end{aligned} \tag{5}$$

2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Como se mencionó en el apartado anterior, la ecuación (5) expresa la solución de la ecuación de Schrödinger, que está estrechamente relacionada con el problema de muchos cuerpos, debido a que la cantidad de electrones y núcleos es muy grande $\sim 10^{24}$ donde su solución mecano-cuántica se hace casi imposible (Prasad, 2014). Esta ecuación puede ser simplificada mediante la Aproximación de Born-Oppenheimer (Born, 1927), en donde considera un desacoplamiento de la parte electrónica y la parte nuclear del Hamiltoniano teniendo en cuenta que el núcleo tiene una masa mucho mayor que del electrón.

Si se asume que el valor de la masa del núcleo es infinito $M = \infty$, se puede considerar que los núcleos tienen una posición fija. Por lo tanto, se puede tratar a los electrones y a los núcleos como entidades independientes, si aplicamos el desacoplamiento de las funciones de onda electrónica como la de los núcleos (A Requena, 1985). la ecuación 5 toma la forma expresada en la ecuación 6,

$$\left[- \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i \neq I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = E\Psi . \tag{6}$$

Como resultado, la ecuación de Schrödinger de muchos electrones es la reducción de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. La llamada ecuación electrónica de Schrödinger queda expresada en la ecuación 6.

2.4. Método de Hartree

La ecuación 6, sigue siendo compleja para las funciones de onda de muchos electrones que dependen de sus coordenadas electrónicas (posición y espín). Hartree (Hartree, 1928), es uno de los primeros en desacoplar el movimiento de muchos electrones. Realiza una aproximación simple expresando la función de onda de muchos electrones como el producto de funciones de una sola partícula.

$$\Psi_H = \Psi_1(r_1, s_1)\Psi_2(r_2, s_2) \dots \Psi_N(r_N, s_N) \quad (7)$$

Donde la función de onda de un electrón "i" con espín σ se denota por $\Psi_i(r, s)$. Para el análisis se discrimina la variable σ , y se aplica el principio variacional para obtener el valor esperado de la energía:

$$E = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle \geq E_0 \quad (8)$$

E_0 representa a la energía del estado fundamental del sistema, el Hamiltoniano se expresa como la ecuación 9,

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{IE} + V_{EE}, \quad (9)$$

Donde,

$$V_{IE} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|},$$

y

$$V_{EE} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

reemplazando la ecuación 9 para obtener el valor esperado de la energía (ecuación 8), se tiene,

$$E = - \sum_i \int \Psi_i^* \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_i d^3r_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq l} \int \Psi_i^* \frac{e^2 Z_l}{|r_i - R_l|} \Psi_i d^3r_i \quad (10)$$

$$+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_i^* \Psi_j^* \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_i \Psi_j d^3r_i d^3r_j$$

Para minimizar la energía se debe cumplir,

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d^3r_i = 1 \quad (11)$$

Aplicando los multiplicadores de Lagrange, se obtiene,

$$E - \sum_i \epsilon_i [\Psi_i^* \Psi_i d^3r_i - 1], \quad (12)$$

Donde ϵ_i , son los multiplicadores de Lagrange

Derivando la ecuación 12, se obtiene,

$$\frac{dE}{d\Psi_i^*} - \epsilon_i \Psi_i = 0, \quad (13)$$

Donde $\frac{dE}{d\Psi_i^*}$ es la derivada del funcional de E.

Por lo tanto, se obtiene que el valor de la energía del sistema viene expresado según la ecuación 14,

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq l} \frac{e^2 Z_l}{|r_i - R_l|} \Psi_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\Psi_j|^2}{|r_i - r_j|} d^3 r_j \Psi_i \\
& = \epsilon_i \Psi_i,
\end{aligned} \tag{14}$$

La ecuación 14, es la llamada ecuación de Hartree.

Ahora la densidad electrónica $n(r)$ se escribe como,

$$n(r) = \sum_i \Psi_i^* \Psi_i = \sum_i |\Psi_i|^2 \tag{15}$$

También se define el potencial de Hartree como,

$$v_H(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\Psi_j|^2}{|r_i - r_j|} d^3 r_j \tag{16}$$

y

$$v_l(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq l} \frac{e^2 Z_l}{|r_i - R_l|} \tag{17}$$

Expresando la ecuación 14 en función de las ecuaciones 16 y 17,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_l(r) + v_H(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \tag{18}$$

Esta ecuación define el movimiento de un solo electrón que se mueve en un potencial efectivo ($v_l + v_H$), reduciendo el problema de muchos electrones al problema de un electrón.

De la ecuación 10, la energía total puede escribirse como:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\Psi_i|^2 |\Psi_j|^2}{|r_i - r_j|} d^3 r_i d^3 r_j \tag{19}$$

Usando la ecuación 17, el segundo término de la ecuación 10 queda expresada como la ecuación 20,

$$\int \sum_i v_I(r_i) |\Psi_i(r_i)|^2 d^3r_i = \int v_I(r) n(r) d^3r \quad (20)$$

Es necesario mencionar que la aproximación de Hartree contiene dos deficiencias, al incluir la interacción electrón-electrón de manera promedio, y la función de onda de Hartree de muchos cuerpos viola el requisito de antisimetría y el principio de exclusión de Pauli (Prasad, 2014) .

$$\Psi_1(r_1, s_1) \Psi_2(r_2, s_2) \dots \Psi_N(r_N, s_N) \neq \Psi_1(r_2, s_2) \Psi_2(r_1, s_1) \dots \Psi_N(r_N) \quad (21)$$

Si se vuelve a la ecuación de Hartree, escrita como el producto de funciones monoeléctricas y si se aplica el operador de permutación de las coordenadas 1 y 2, simplemente intercambio r_1 por r_2 , pero no intercambio las funciones de onda donde se encuentran esos electrones, entonces queda claro que no se cumple con la igualdad de la función de onda original no es igual a la función de onda después de aplicar el operador de permutación, por lo tanto, no se satisface el principio de exclusión de Pauli.

Sin embargo, para resolver este problema hacemos recuerdo que si intercambiamos dos filas o dos columnas en un determinante el valor del determinante permanece inalterado pero el valor cambia de signo. Esto significa que podríamos pensar en asociar las coordenadas electrónicas (cartesianas como de espín) a filas o columnas de un determinante. En otras palabras, podríamos

escribir una función de onda de un sistema de N electrones no como un producto de N funciones sino como un determinante de NxN.

2.5. Teoría de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock se centra en satisfacer este requisito, el principio de antisimetría.

$$\Psi(r_1s_1, \dots, r_1s_i, \dots, r_1s_j, \dots, r_1s_i, \dots) = -\Psi(r_1s_1, \dots, r_1s_j, \dots, r_1s_i, \dots) \quad (22)$$

Si se escribe la función de onda multielectrónica para un sistema de N- electrones como un determinante de Slater (por sugerencia de John Slater de forma simultánea a Vladimir Fock en 1930) (Slater J. , Note on hartree's method., 1930), se puede satisfacer este requisito, según la ecuación 23,

$$\Psi(r_1s_1, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1s_1) & \Psi_1(r_2s_2) & \dots & \Psi_1(r_Ns_N) \\ \Psi_2(r_1s_1) & \Psi_2(r_2s_2) & \dots & \vdots \\ \Psi_N(r_1s_1) & \Psi_N(r_2s_2) & \dots & \Psi_N(r_Ns_N) \end{vmatrix} \quad (23)$$

A su vez, la ecuación 23, se puede escribir como,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \Psi_1(x_1) \Psi_2(x_2), \dots, \Psi_N(x_N) \quad (24)$$

En la que $x \equiv (r, s)$. P es el operador permutación y p es el número de intercambios que componen esta permutación, y $1/\sqrt{N!}$ es el factor de normalización para un sistema de N electrones.

Expresamos al valor esperado de la energía como

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (25)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano expresado según la ecuación 9.

Ahora reemplazando la ecuación 24 en la ecuación 26, se obtiene,

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dt, \quad (26)$$

Donde, $dt = dx_1 dx_2 \dots dx_N$

Y la Energía queda expresada según la ecuación 28,

$$E = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \Psi^* \hat{H} \sum_P -1^P P \Psi_1(x_1), \dots, \Psi_N(x_N) dt, \quad (27)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P \int \Psi^* \hat{H} \Psi_1(x_1), \dots, \Psi_N(x_N) dt, \quad (28)$$

Se suman todas las permutaciones, obteniendo el valor de la energía como se expresa en la ecuación 29,

$$E = \sqrt{N!} \int \Psi^* \hat{H} \Psi_1(x_1), \dots, \Psi_N(x_N) dt, \quad (29)$$

reemplazando el valor del Hamiltoniano, en la ecuación 29, el valor de la energía se escribe como la ecuación 30,

$$\begin{aligned} E = \sum_i \int \Psi_i^*(x_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{l \neq i} \frac{e^2 Z_l}{|r_i - R_l|} \right] \Psi_i(x_i) dx_i \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i,j} \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 |\Psi_i(x_i)|^2 |\Psi_j(x_j)|^2}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{i \neq j} \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \Psi_j^*(x_i) \Psi_i^*(x_j) \Psi_i(x_i) \Psi_j(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \end{aligned} \quad (30)$$

El último término de la ecuación 30 se conoce como la energía de intercambio. Ahora se demostrará que este término es finito para spines paralelos.

Se introducen dos funciones ortonormales, $\alpha(\sigma)$ y $\beta(\sigma)$ correspondientes a spin hacia arriba y hacia abajo. Por lo tanto $\Psi_i(r_i s_i)$, puede escribirse como,

$$\Psi_i(r_i s_i) = \Psi_i(r_i) a(s_i) \quad \text{si } \sigma_i = +1, \text{ spin up} \quad (31)$$

$$\Psi_i(r_i s_i) = \Psi_i(r_i) b(s_i) \quad \text{si } \sigma_i = -1, \text{ spin down} \quad (32)$$

$$a(1) = 1, \quad a(-1) = 0$$

$$b(1) = 0, \quad b(-1) = 1$$

$$\int |a(s)|^2 ds = \sum_{s=\pm 1} |a(s)|^2 = 1 \quad (33)$$

$$\int a(s)b(s)ds = \sum_{s=\pm 1} a(s)b(s) = 0 \quad (34)$$

Por lo que el último término de la ecuación 30 queda expresado como la ecuación 35,

$$\sum_{i,j} \sum_{i \neq j} \iint \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_i^*(r_j) a(s_j) \Psi_j^*(r_i) b(s_i) \Psi_i(r_i) a(s_i) \Psi_j(r_j) b(s_j) d^3 r_i d^3 r_j ds_i ds_j = 0 \quad (35)$$

este término da una contribución finita solo si Ψ_i y Ψ_j tienen el mismo spin.

Entonces la energía de intercambio se puede escribir,

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ (\text{spins})}} \sum \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \Psi_i^*(r) \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r)}{|r - r'|} d^3 r d^3 r' \quad (36)$$

donde $v_I(r)$ se escribe como,

$$v_I(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq I} \frac{e^2 Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (37)$$

Se puede expresar E en función a la ecuación 30,

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \int \Psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - v_I(r) \right] \Psi_i(r) d^3r \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r - r'|} |\Psi_i(r)|^2 |\Psi_j(r')|^2 d^3r d^3r' \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{(||spins)} \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r - r'|} \Psi_i^*(r) \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) d^3r d^3r', \end{aligned} \quad (38)$$

Luego se minimiza E, bajo la restricción mostrada en la ecuación 39,

$$\int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) d^3r = 1, \quad (39)$$

$$E - \sum_i \epsilon_i \left[\int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) d^3r - 1 \right], \quad (40)$$

Como en el caso de Hartree,

$$\frac{dE}{d\Psi_i^*(r)} - \epsilon_i \Psi_i(r) = 0, \quad (40)$$

O puede ser expresado como la ecuación 41,

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - v_I(r) \right] \Psi_i(r) + \sum_j e^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d^3r' \Psi_i(r) - \\ &\sum_{\substack{j \\ (spin\ j=spin\ i)}} \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r - r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) d^3r' = \epsilon_i \Psi_i(r), \end{aligned} \quad (41)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación de Hartree-Fock, También podemos escribirla como,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - v_I(r) + v_H(r) \right] \Psi_i(r) \\ & - \int \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') d^3r' \Psi_j(r) \quad (42) \\ & \quad \quad \quad \text{(spin } j=\text{spin } i) \\ & = \varepsilon_i \Psi_i(r), \end{aligned}$$

Donde $v_H(r)$ es el potencial de Hartree. Hartree-Fock introduce una mejora sobre la energía de Hartree a causa de la aparición de la energía de intercambio producto de la antisimetría de la función de onda.

Asi mismo, E puede ser expresado en términos de ε_i , como se muestra en la ecuación 43,

$$\begin{aligned} E & = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r-r'|} |\Psi_i(r)|^2 |\Psi_j(r')|^2 d^3r d^3r' \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r-r'|} \Psi_i^*(r) \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) d^3r d^3r' \quad (43) \\ & \quad \quad \quad \text{(||spins)} \end{aligned}$$

2.6. La Teoría del funcional de la densidad

Es un método variacional alternativo para dar solución a la ecuación de Schrödinger, en el cual el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

Originalmente, la DFT se creó utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer y la teoría cuántica no relativista (independiente del tiempo). Más tarde, la teoría se amplió para incluir el dominio relativista de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, que se conoce como TD-DFT o teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo. Esto permite, entre otras cosas, calcular estados excitados (Sholl & Steckel, 2009). Debido a las ventajas que ofrece esta teoría, se ha observado que su uso aumenta día a día. Esto es obvio en la cantidad de artículos que se han producido utilizando esta teoría año tras año, lo que demuestra la creciente importancia de la teoría.

2.7. Teoría de Thomas-Fermi

Basado en el modelo de Fermi Dirac para un gas de electrones libres, Thomas (Thomas, L.H., 1927) y Fermi (Fermi, E., 1927) propusieron un modelo para resolver el problema de muchos electrones en el que la energía total del sistema con un funcional de la densidad electrónica depende únicamente de la coordenada espacial.

La energía total en el modelo de TF está dada por la ecuación 44,

$$E = E^F + V_{eff}(\mathbf{r}), \quad (44)$$

Donde:

$$E^F = \frac{1}{2} (3\pi^2 n(r))^{2/3}, \quad (45)$$

$n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga y el potencial efectivo es dado por la suma del potencial externo y el potencial de Hartree, como se muestra en la ecuación 46,

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr'. \quad (46)$$

La ecuación 47 muestra la densidad de carga en función de la energía total E y el potencial efectivo V_{eff} ,

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} [2(E - V_{eff}(r))]^{3/2}. \quad (47)$$

Aplicando la ecuación de Poisson al potencial efectivo, se obtiene,

$$\nabla^2 V_{eff}(r) = 4\pi n(r) \quad (48)$$

Mediante un proceso de autoconsistencia entre las ecuaciones 47 y 48, se obtiene la densidad de carga del sistema, obtenido este valor se emplea el método del gas de electrones libres para obtener los funcionales de la energía cinética y la energía total en función de la densidad.

Por lo tanto, la densidad de energía cinética se puede escribir como la ecuación 49,

$$t_s = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} = C_F n^{5/3} \quad (49)$$

Donde $C_F = 2.817$, es la constante de Fermi.

La densidad de energía cinética expresada en la ecuación anterior puede aplicarse de forma local, mediante la siguiente ecuación,

$$T \approx T_S^{LDA}[n] = C_F \int n^{5/3} dr, \quad (50)$$

La ecuación 50, es la aproximación local de densidad para la energía cinética, definida por Tomas-Fermi.

Para obtener la energía total como función de la densidad realizamos una aproximación a la energía de interacción entre electrones, expresado por la ecuación 51,

$$U \approx U_H[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr', \quad (51)$$

Y la energía proveniente de la interacción entre núcleos se expresa como,

$$V[n] = \int n(r)V_{ext}(r)dr, \quad (52)$$

Ahora, la energía total como función de la densidad esta dado por la ecuación 53,

$$E_{TF}[n] = T_S^{LDA}[n] + U_H[n] + V[n], \quad (53)$$

Es necesario mencionar que la descripción de las interacciones electrón-electrón es muy simplificado, donde no se tiene en cuenta los efectos de intercambio y correlación.

Por otro lado, la energía se expresa en función de la densidad electrónica en la teoría del funcional de densidad, que se basa en el modelo de Thomas Fermi. Debido a que hay menos variables y un costo informático más económico con DFT, ofrece una alternativa a estos métodos.

2.8. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

Cuando un sistema de partículas interactúa a un potencial externo, como en el caso de electrones y núcleos fijos, Hohenberg y Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) desarrollan la teoría del funcional de densidad, con el hamiltoniano tomando la forma de la ecuación 54.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (54)$$

Hohenberg y Kohn fueron los primeros en demostrar dos teoremas que forman la base de la teoría del funcional de la densidad.

Primer teorema: con la excepción de una constante aditiva, la densidad electrónica del estado fundamental, $n_0(r)$, es el único factor que determina el potencial externo V_{ext} (la interacción entre el electrón y el núcleo). El potencial es un funcional de la densidad electrónica.

Suponemos que existen dos potenciales, $V_{ext}^1(r)$ y $V_{ext}^2(r)$, que conducen a la misma densidad de estado fundamental $n(r)$ y difieren en más de una constante en términos de la función de onda de muchos cuerpos. Se plantea la hipótesis de que tanto $\Psi^{(1)}$ como $\Psi^{(2)}$, que resultan de los dos potenciales externos, tienen la misma densidad del estado fundamental, $n_0(r)$, pero difieren en sus funciones de onda del estado fundamental.

Ya que $\Psi^{(2)}$ no es el estado fundamental de $H^{(1)}$, resulta que,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (55)$$

El último término de esta ecuación la podemos escribir como,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \\ &\langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \end{aligned} \quad (56)$$

$$= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)] n_0(r), \quad (57)$$

Por lo tanto,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)]n_0(r) \quad (58)$$

Si se considera $E^{(2)}$ de la misma manera, tenemos:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(r) - V_{ext}^{(1)}(r)]n_0(r) \quad (59)$$

Si sumamos las ecuaciones 58 y 59, obtenemos la desigualdad $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ que es contradictoria. Esta es una conclusión esperada que indica que la densidad de carga del estado fundamental no degenerado no puede surgir de dos potenciales externos distintos que difieren en más de una constante. El potencial externo dentro de una constante está determinado únicamente por la misma densidad.

Segundo teorema: la densidad electrónica del estado fundamental es el valor que minimiza a la funcional de energía $E(n(r))$.

La prueba original (Hohenberg-Kohn) está restringido a densidades $n(r)$, que son densidades de estado fundamental del hamiltoniano de electrones con algún potencial externo. Esto define un espacio de posibles densidades dentro del cual podemos construir funcionales de la densidad, dado que todas las propiedades como la energía cinética, etc., se determinan de forma única si se especifica $n(r)$ entonces cada propiedad de este tipo se puede ver como un funcional de $n(r)$, incluida la funcional de la energía total.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{II} , \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{II} , \end{aligned} \quad (60)$$

Donde E_{II} es la energía de interacción de los núcleos. Todas las energías internas, cinéticas y potenciales del sistema electrónico interactuantes están incluidas en el funcional $F_{HK}[n]$.

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (61)$$

Ahora si se considera un sistema cuya densidad de estado fundamental esta dado por $n^{(1)}(r)$, que corresponde al potencial externo $V_{ext}^{(1)}(r)$.

El valor esperado del hamiltoniano en el estado fundamental con la función de onda $\Psi(1)$ es igual a la funcional de Hohenberg-Kohn.

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (62)$$

Ahora consideremos otra densidad $n^{(2)}(r)$, que está asociada a una función de onda $\Psi^{(2)}$. Por lo tanto, la energía de este estado $E^{(2)}$ es mayor que su energía $E^{(1)}$ ya que,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}, \quad (63)$$

Por tanto, la energía proporcionada por la ecuación 63 en términos de la función de Hohenberg-Kohn evaluado en $n_0(r)$ es menor que cualquier densidad $n(r)$. De ello se deduce que si se conoce el funcional $F_{HK}(n)$, y se minimiza la energía total del sistema con respecto a las variaciones en función de la densidad, podemos encontrar la densidad y la energía exacta del estado fundamental.

La complejidad de esta teoría se basa en encontrar la forma exacta del funcional $F_{HK}(n)$, Cuestión que fue abordada posteriormente por Kohn y Sham, haciendo práctica la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

2.9. Ecuaciones de Kohn y Sham

En 1965 Kohn y Sham (Kohn & Sham, 1965) presentaron una metodología para aproximar el funcional universal $F(n(r))$ rediseñando un sistema de N partículas y potencial externo $V_{ext}(r)$, hacia un sistema simulado con la misma densidad de carga $n(r)$ que el problema real, donde las partículas se mueven bajo la acción de un potencial efectivo $V_{eff}(r)$, sin interactuar (H. Linh, H. Mok, 2019).

Del funcional de energía total dado por la ecuación 61,

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] \quad (64)$$

Para minimizar la ecuación 64, debe cumplir con la siguiente condición,

$$\int n(r)d^3r = N \quad (65)$$

Dando,

$$\frac{dE[n]}{dn(r)} - m = 0 \quad (66)$$

O escrito de otra forma,

$$\frac{dT_s[n]}{dn(r)} + v(r) + \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + \frac{dE_{xc}[n]}{dn(r)} - m = 0 \quad (67)$$

De donde, el potencial de Hartree viene dado por la ecuación 68

$$v_H(r) = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (68)$$

Y, el potencial de Intercambio-correlación, queda expresado por la ecuación

$$v_{XC}(r) = \frac{dE_{XC}[n]}{dn(r)} \quad (69)$$

Por lo que, la ecuación 67 se puede expresar según la ecuación 70

$$\frac{dT_s[n]}{dn(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) - m = 0 \quad (70)$$

Según la ecuación 70, se observa que dos de sus términos son desconocidos, $T_s[n]$ y $v_{XC}(r)$, el funcional de energía cinética y el potencial de intercambio-correlación, respectivamente. También se puede observar que si se discrimina $v_{XC}(r)$, la ecuación 70 se reduce a la ecuación de Thomas -Fermi, por lo que la energía cinética puede escribirse según se muestra en la ecuación 71,

$$T_s[n] = C_k \int n(r)^{5/3} d^3r \quad (71)$$

Donde la densidad electrónica se puede expresar como la suma de los orbitales, ecuación 72.

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (72)$$

Resolviendo,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(r) + v_H(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (73)$$

Se define,

$$v_{eff}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \quad (74)$$

Expresando la ecuación 73 en términos del potencial efectivo, se obtiene,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (75)$$

La ecuación 75, se conoce como ecuación de Kohn-Sham, así mismo el Hamiltoniano de Kohn-Sham se expresa según la ecuación 76,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (76)$$

La ecuación 75, simplifica el problema de N electrones a un problema de un único electrón, incluyendo los efectos de correlación e intercambio. Hasta el momento no se ha encontrado una expresión precisa que permita la practicidad de la teoría del DFT, por lo que se han realizado muchos estudios donde se proponen varios métodos de aproximación, en la actualidad LDA y GGA son ampliamente utilizados.

2.10. Funcionales de Intercambio y Correlación

Uno de los problemas fundamentales del DFT es el conocimiento del funcional intercambio-correlación, ya que no existe una vía sistemática para determinar dicho funcional. Se han creado numerosos funcionales de correlación de intercambio teniendo en cuenta diversos modelos:

- Los funcionales que se basan exclusivamente en $n(r)$ se conocen como aproximaciones de densidad local o LDA.
- Los funcionales que utilizan el gradiente de la densidad $\nabla n(r)$ para corregir la LDA se denominan aproximación de gradiente generalizada o GGA.

- Meta-GGA: Utilizando la densidad de energía cinética T , estos funcionales corrigen el GGA.
- Los funcionales que combinan el intercambio Hartree-Fock en un radio fijo se conocen como funcionales híbridos.
- Funcionales semiempíricos: estos funcionales utilizan parámetros semiempíricos para replicar propiedades exactas.
- Funcionales progresivas: Funcionales combinadas

En este estudio revisaremos las principales clases de aproximaciones, mayormente utilizadas en la actualidad.

2.10.1 Aproximación de Densidad Local

De la aproximación de densidad local introducida por Kohn-Sham, (Kohn & Sham, 1965) la energía de correlación e intercambio puede aproximarse considerando:

Gas homogéneo de electrones

El gas homogéneo de electrones es un sistema altamente simplificado, donde la energía y sus parámetros son identificados con mucha precisión. La energía de intercambio del electrón con la densidad de electrones se puede escribir según la ecuación 77,

$$\varepsilon_x^{hom}(n) = -Cn^{\frac{1}{3}}(r) \quad (77)$$

El LDA adopta esta forma simple para la construcción del funcional intercambio-correlación.

Energía de Intercambio

Usando la simulación cuántica de Monte Carlo, se calcula la energía de intercambio para el gas homogéneo de electrones, de donde la energía y potenciales están dados por las ecuaciones 78 y 79, respectivamente,

$$E_x^{LDA}[n(r)] = -C \int n^{4/3}(r) dr \quad (78)$$

$$E_x^{LDA}[n(r)] = -C \varepsilon_x^{hom}[n(r)] = -C n^{1/3}(r) \quad (79)$$

Donde C representa a las diferentes constantes. Este potencial es aproximado debido a que la energía de autointeracción no se elimina completamente, lo que provocará errores.

Energía de Correlación

Al igual que para la energía de intercambio, se utiliza el método de Montecarlo para calcular la energía de correlación exacta para el gas homogéneo de electrones, representado por la ecuación 80,

$$E_c^{LDA} = C_1 + C_2 \ln r_s + r_s (C_3 + C_4 \ln r_s), \quad (80)$$

Donde:

Todos los C_i , son constantes, r_s es el radio de Wigner-Seitz el cual se relaciona con la densidad de electrones como $[3/4\pi n(r)]^{1/3}$, de modo que a mayor r_s menor es la densidad electrónica.

Energía de intercambio y correlación XC

Por todo lo revisado hasta el momento, se observa que las energías de intercambio y de correlación son funcionales de la densidad electrónica, por lo que

he de esperarse que la suma de ambos términos también sea funcional de la densidad electrónica.

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = E_x^{LDA}[n(r)] + E_c^{LDA}[n(r)] \quad (81)$$

La energía XC del LDA puede calcularse multiplicando $\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]$, por la densidad electrónica local e integrando en todo el espacio.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n(r)] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] dr \\ &= \int n(r) [\varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)]] dr \end{aligned} \quad (82)$$

Si se deriva, el potencial LDA resulta,

$$v_x^{LDA}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(r)} \quad (83)$$

Para sistemas con polarización de espín, LDA se extiende como la aproximación local de densidad polarizada por espín (LSDA),

$$E_{xc}^{LDA}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] dr \quad (84)$$

La descripción LDA/LSDA para la energía de intercambio y correlación ha sido uno de los funcionales más utilizados en la implementación de la DFT. Sin embargo, son menos populares desde el advenimiento de GGA que por lo general describe la energía XC con mayor precisión.

2.10.2. Aproximación del Gradiente Generalizado

Kohn-Sham, posterior a LDA desarrolla una aproximación de expansión de gradiente (GEA), obteniendo un funcional como se expresa en la ecuación 85, (Kohn & Sham, 1965).

$$E_{xc}^{GGA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int C_{xc}(n(r)) n(r)^{4/3} \left(\frac{|\nabla n(r)|}{n(r)^{4/3}} \right)^2 dr, \quad (85)$$

Donde, los coeficientes de intercambio y correlación están dados por $C_{xc}(n) = C_x + C_c(n)$. Se observa en la ecuación 85 que el gradiente de expansión está escrito en términos del gradiente de densidad reducido $|\nabla n|/n^{4/3}$, dando buenos resultados en tanto este término sea pequeño. Pero en la práctica a resultado ser mucho mas grande en algunas regiones del espacio. Este hecho condujo al desarrollo de aproximaciones del Gradiente Generalizado (GGA).

La aproximación del gradiente generalizado (GGA) captura la densidad de electrones local, semilocal y su gradiente en un determinado punto, por lo tanto, e de esperarse mejores resultados al adicionar como variable el gradiente de densidad como se representa en la ecuación 86.

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA} f[n(r), \nabla n(r)] dr, \quad (86)$$

Donde f es una función de las densidades $n(r)$ y sus gradientes $\nabla n(r)$ que describen los efectos de su homogeneidad (Perdew J.P., Burke K., & Emzerhof M., 1996)

La forma general del funcional de la energía se expresa según la ecuación 87,

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}}{\delta n(r)} = n(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{GGA}[n(r)]}{dn(r)} + \varepsilon_{xc}^{GGA}[n(r)], \quad (87)$$

Expresado en función al espín, se obtiene la ecuación 88,

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}] dr, \quad (88)$$

La forma general de E_{xc}^{GGA} , se expresa en función a E_{xc}^{LDA} incorporando un factor de mejora $F(s)$ que modifica directamente la energía LDA.

$$E_{xc}^{GGA}[n(r), s] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]n(r)F(s)dr, \quad (89)$$

Donde “s”, se expresa mediante la relación de la densidad electrónica y su gradiente, ecuación 90.

$$s = C \frac{|\nabla n(r)|}{n^{\frac{4}{3}}(r)}, \quad (90)$$

En sólidos, el rango típico de s es = 0 – 3. En este rango, los factores de mejora, $F(s)$, de varios GGA para el intercambio suelen variar de 1.0 a 1.6 (Gunn Lee, 2017). Entre los funcionales más populares están PW91 (Perdew y Wang 1992, Perdew et al.1992) y PBE (Perdew et al.1996).

PW91

La funcional PW91 está basado en el modelo de hueco-intercambio y de la constante de acoplamiento hueco-correlación. Se parte del modelo GEA de estos huecos dadas las expansiones de gradiente y elimina las partes poco realistas de largo alcance para restaurar las condiciones satisfechas por LDA. Las energías de Intercambio-correlación de cada partícula se obtienen a partir de los valores de los huecos los que se ajustan a las funciones densidad y gradiente de densidad electrónica elegidos para satisfacer una serie de condiciones exactas.

PBE

Con sólo dos constantes fundamentales, el funcional PBE (Perdew J.P., Burke K. y Emzerhof M., 1996) reduce significativamente las condiciones físicas

fundamentales, simplificando la parte de intercambio del funcional PW91. Para un valor grande de $x\sigma$ (es decir, en la región de gradiente de densidad alta/baja), este funcional apenas contribuye a la energía de intercambio. Este comportamiento parece ser eficiente para sistemas débilmente ligados y de alto espín, aunque puede no ser correcto desde una perspectiva física.

Para cumplir con los criterios físicos fundamentales actuales, B88 y sus variaciones son los principales funcionales de intercambio de GGA.

2.10.3. El Método DFT+U

El método DFT+U engloba cálculos de tipo LDA y GGA acoplados con una interacción adicional con dependencia orbital. Este método constituye otra línea de enfoques que intentan corregir el problema de la autointeracción y es importante en los sistemas con electrones localizados o electrones que interactúan fuertemente. Este enfoque se basa en una metodología DFT modificada, que utiliza el conocimiento de estudio de hamiltonianos para correlaciones fuerte, como el modelo de Hubbard (1963).

Fue desarrollado por Anisimov et al. en la década de 1990 (Anisimov, 1997) para refinar el potencial LDA mediante la inclusión de un potencial dependiente de la ocupación orbital para abordar directamente la repulsión de Coulomb entre los electrones d o f (aunque se puede generalizar a cualquier orbital), en analogía con el modelo de impurezas de Anderson (Anderson, 1961). Este refinamiento es necesario para aplicar un ajuste intraatómico (electrones en el mismo átomo) a la contribución media del campo de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$). Sabemos que los sistemas fuertemente correlacionados son aquellos en los que

las propiedades, como la estructura de bandas y la energía del estado fundamental, no se reproducen mediante la aproximación LDA. Sin embargo, existe el hecho de que las circunstancias en las que la repulsión de Coulomb entre electrones impide significativamente su desplazamiento se denominan fuertemente correlacionadas. Los orbitales f se denominan electrones localizados porque su propia naturaleza restringe esta inhibición del movimiento.

La matriz de ocupación de los orbitales localizados es una variable fundamental adicional en esta extensión de la aproximación LDA, conocida como aproximación LDA+U, que es independiente de la posición. La matriz de ocupación y la densidad electrónica determinan el funcional de energía total, que por lo tanto viene dado por $E^{LSDA+U}[\rho^\sigma, \mathbf{n}^\sigma] = E^{LDA} + E^U - E^{dc}$, donde E^U es la polarización orbital (es decir, corresponde a la interacción de Coulomb en la aproximación de campo medio en el modelo multibanda de Hubbard) dada en términos de V_{ee} , que es la interacción de Coulomb apantallada entre n_l electrones y donde E^{dc} corrige el doble conteo de la autointeracción. El funcional de correlación de intercambio de esta matriz es $E_x[\delta^\sigma] + \Delta E[\widehat{\mathbf{n}}^\sigma]$ mientras tanto, el primer término es la energía LSDA convencional. El parámetro de interacción de Coulomb, dado por U , indica la separación entre subbandas ocupadas y vacantes, y así es como la aproximación lo corrige.

El espacio electrónico se divide en dos subsistemas, por el modelo de impurezas de Anderson: electrones d o f localizados, en los que se deben tener en cuenta explícitamente la interacción de Coulomb y la degeneración orbital, y electrones s y p deslocalizados interactuantes (o itinerantes, y/o orbitales d),

descritos por un potencial de un electrón de tipo LDA ($V_{xc}(\rho)$) utilizando funcionales como los ampliamente conocidos (Zunger, 1981), (Hedin, 1972), etc. La ecuación 91 representa el modelo hamiltoniano sugerido para el sistema de espín y degenerado orbitalmente.

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma} \hat{c}_{im'\sigma} \\
 & + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} \\
 & + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma},
 \end{aligned} \tag{91}$$

donde $\hat{c}_{jm'\sigma}$ ($\hat{c}_{jm'\sigma}^+$) es el operador de aniquilación (o creación) de un electrón con un orbital de índice m y espín σ ($=\uparrow, \downarrow$) en el sitio de la red i , $t_{ij}^{mm'}$ son las integrales de salto entre los sitios i y j y $\hat{n}_{im'\sigma}$ es el operador de número de ocupación del electrón f en el sitio i , orbital m' con espín σ . En la ecuación (57), el primer término representa el salto de electrones entre los sitios de la red i y j ; el segundo y tercer término reflejan las interacciones entre los electrones localizados, donde U y J representan el intercambio en el sitio y la interacción de Coulomb.

Prevenir el doble conteo de la interacción es el primer paso para corregir la función LSDA para electrones localizados. Las variaciones en torno a las ocupaciones promedio se ignoran ya que esta aproximación implica un potencial de correlación e intercambio que es una función de las densidades de carga y espín. Podemos escribir en la Aproximación de Campo Medio (MFA),

$$\hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma}\hat{n}_{m\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} \quad (92)$$

donde $n_{m\sigma}$ = es el valor medio de $\hat{n}_{m\sigma}$ y $n_{\sigma} = \sum_m n_{m\sigma}$. La expresión de energía potencial en la aproximación de campo medio viene dada por la ecuación 93,

$$E^{MF} = \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - n_{im\sigma}) + \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}, \quad (93)$$

¿Qué papel desempeña esta energía en el potencial LSDA? I. Solovyev (1994) y sus colegas sugieren que se extraiga una energía que dependa únicamente del número total de electrones por espín ($n_{i\sigma}$). Esta energía se puede expresar en un límite atómico donde la ocupación de cada partícula individual ($n_{i\sigma}$) es 0 o 1.

$$E_{cor}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (94)$$

Para obtener el ajuste de la energía total para los estados localizados, esta energía se resta del E^{MF} ,

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^{MF} - E_{cor}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(1 - n_{im\sigma}) \\ &= \frac{U-J}{2} \sum_{im\sigma} (n_{im\sigma} - n_{im\sigma}^2) \end{aligned} \quad (95)$$

Los orbitales localizados (m_{σ}) se ven afectados por la corrección de potencial, que se puede determinar tomando la derivada de la ecuación (61) en relación con el número de ocupación $n_{im\sigma}$.

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{d\Delta E}{dn_{im\sigma}} = (U - J) \left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma} \right) \quad (96)$$

Esto nos da el potencial de un electrón que depende del orbital ocupado.

2.11. Sistemas Periódicos

Es un sistema donde se define una celda unidad, y esta celda unidad se repite al infinito en todas sus tres direcciones que tiene para moverse, y no tiene ningún hueco, esta es condición importante para definir un sistema cristalino. La diferencia entre lo que se puede hacer en un sistema que no es cristalino hacia otro que si es cristalino., es que se puede utilizar un teorema el cual dice que se puede caracterizar las propiedades de un cristal de únicamente estudiando a la celda unidad y no tengo que estudiar el sistema al infinito.

2.11.1. Teorema de Bloch

Para explicar el problema mecánico cuántico de un electrón dentro de una celda unitaria sólida, se requiere una función de onda que refleje el estado del electrón dentro de la celda y que cumpla con los requisitos de periodicidad de la celda. Al aplicar el operador de traslación \hat{T} se obtiene la siguiente función de onda cuando un punto r se transfiere a un punto equivalente $r+R$ de una celda replicada:

$$\hat{T}\Psi(r) = \Psi(r + R) = \Psi(r) \quad (97)$$

Los iones de la red generan un potencial periódico, en el cual se encuentran inmersos los electrones más externos, modelamos al potencial periódico como el potencial que asume el mismo valor a medida que nos desplazamos en vectores de la red de Bravais y se considera el modelo de electrones independientes.

El potencial nuclear $V(\vec{r})$, que también es periódico y puede considerarse como un potencial externo del sistema electrónico, es la fuente de la periodicidad de la función de onda. Establece la densidad electrónica dentro de la celda unitaria y, en términos más generales, en toda la estructura electrónica. Las funciones de onda pueden ser funciones propias de los dos operadores, ya que el operador de traslación \hat{T} conmuta con el hamiltoniano electrónico. Bloch demostró que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico deben adoptar la forma dada por la ecuación 98.

$$\Psi(r) = e^{ik \cdot r} v_i(r) \quad (98)$$

El producto de una onda plana $e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ con una función $V(r)$ que posee la periodicidad de la red cristalina produce las funciones propias de la ecuación de onda para un potencial periódico. Las funciones de Bloch son funciones de onda de un electrón que tienen la forma (ecuación 98) y pueden resolverse como la suma de ondas viajeras. Las funciones de Bloch pueden combinarse en paquetes de ondas localizados para presentar electrones que se mueven libremente a través del campo de potencial de los núcleos iónicos.

Ondas Planas

El teorema de Bloch afirma que la función de onda electrónica en un sólido cristalino puede expresarse como una expansión discreta de ondas planas. Esto significa que la función de onda electrónica es el producto la parte periódica de la red con la parte ondulatoria.

$$\Psi_{n,r}(r) = \sum_G C_{n,k}(G) e^{i(k+G)r} \quad (99)$$

donde \vec{k} es el número de onda dentro de la primera zona de Brillouin y la suma se extiende sobre los vectores de la red en el espacio recíproco \vec{G} que se produce cuando la transformada de Fourier se aplica a los vectores de la red de Bravais \vec{R} . En teoría, para aumentar el tamaño de la función de onda electrónica, se necesita un número infinito de ondas planas. Sin embargo, para construir una base de ondas planas finitas (PW), primero debemos establecer una selección de ondas planas en el cálculo computacional. Como resultado, se establece la energía de corte ("cut-off").

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut}^{PW} \quad (100)$$

Por lo tanto, solo consideramos los vectores dentro de una esfera de radio igual a $\sqrt{2E_{cut}^{PW}}$ en el espacio recíproco.

Las funciones de Bloch en el espacio recíproco se utilizan en las siguientes ecuaciones de Kohn.

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ext}(G - G') + V_H(G - G') + V_{XC}(G - G') \right] C_{[n,k]}(G') = \varepsilon_n C_{n,k}(G'), \quad (101)$$

donde $V(G-G')$ representa las transformaciones de Fourier de los potenciales correspondientes.

Se requiere una gran cantidad de vectores \mathbf{k} para calcular la densidad electrónica, y es necesario resolver la ecuación 101 para cada ubicación \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin. Debido al alto costo computacional, solo se utiliza un número restringido de puntos dentro de la zona irreducible de Brillouin (PBZ) cuando el sistema exhibe una gran simetría. Preparar una malla uniforme de puntos (o "*k - points*") es un procedimiento práctico para sistemas de baja simetría. En nuestros cálculos, los puntos \mathbf{k} se eligen utilizando el método Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976).

2.12. Pseudopotenciales

Los orbitales de Kohn-Sham, en condiciones periódicas, se pueden expandir en una base PW de tamaño finito cortada a un valor de la energía cinética, E_{cut} . Sin embargo, para resolver numéricamente la ecuación de Kohn-Sham aún es insuficiente. Los electrones del "core" están restringidos a los núcleos, y sus funciones de onda están altamente concentradas en las áreas alrededor del núcleo (teniendo en cuenta el "core" producido por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas). Debido a esto, las funciones de onda localizadas deben expandirse a niveles de energía de corte extremadamente altos, lo que requiere una gran cantidad de PW aumentando el costo computacional.

Sin embargo, desde una perspectiva física, los electrones de valencia (que corresponden a las capas externas parcialmente llenas de los átomos) dominan en la determinación de los enlaces químicos y otras propiedades físicas de los

materiales, lo que hace que los electrones del “core” sean muy insignificantes (Blochl, 1994); David (2009). Esto da lugar a la noción de crear pseudopotenciales que solo tienen en cuenta la participación de los electrones de valencia, que se consideran pseudopotenciales del “core” congelado. A continuación, se presenta un resumen del proceso utilizado para obtener pseudopotenciales. Para un átomo con la configuración de referencia proporcionada por la ecuación 102, se resuelve la ecuación de Schrödinger esférico-radial.

$$\left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi_{nl}(r) + \frac{l+1}{l}) \phi_{nl}(r) + V(r)\phi_{nl}(r) \right] = \varepsilon_{nl}\phi_{nl}(r) \quad (102)$$

Proporciona las funciones de onda y energía de los estados electrónicos junto con el potencial $V(r)$. Después, las pseudofunciones $\tilde{\phi}_1$, que normalmente se desarrollan en polinomios o funciones esféricas de Bessel, sustituyen a las funciones de valencia ϕ_{nl} dentro de un radio específico. La función y la pseudofunción coinciden exactamente fuera del radio de corte. Al final, el pseudopotencial para las pseudofunciones de onda se calcula utilizando la ecuación (102). Como resultado, se encuentran pseudopotenciales distintos para cada número cuántico l . Los conocidos pseudopotenciales que conservan la norma, que fueron creados en 1979 por Hamman y asociados, fueron los primeros pseudopotenciales que se pusieron a disposición (Hamann, 1979). La razón de su nombre es que estos pseudopotenciales comparten la misma norma interna con los potenciales reales, es decir,

$$4\pi \int_0^{r_c} \tilde{\phi}(r) 2r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} \phi(r) 2r^2 dr \quad (103)$$

donde el radio de corte se denota por r_c . En otras palabras, se realiza una integración de la misma carga que la solución all-electron para la ecuación de Schrödinger. Los pseudopotenciales que se adhieren a las normas son efectivos para todos los elementos con la excepción de aquellos del primer período y los metales de transición 3d. Los llamados potenciales ultrasuaves (uspp) se crearon para abordar estos inconvenientes y todavía se utilizan ampliamente en la actualidad (Vanderbilt, 1990). De manera similar a cómo se aborda el enfoque PAW, la energía derivada de estos pseudopotenciales se expresa como la suma de tres términos. Los cálculos de todos los electrones, llamados así porque no incorporan la aproximación del core congelado, su uso es considerablemente menos común debido a sus mayores requisitos de recursos computacionales. Si bien es ideal construir un pseudopotencial teniendo en cuenta el átomo aislado de un elemento, el pseudopotencial final se puede utilizar de manera confiable para cálculos que ubiquen este átomo en cualquier entorno químico sin la necesidad de un ajuste adicional del pseudopotencial. (David, 2009).

2.13. Densidad de estados y Densidad local de estados

La cantidad de estados que se pueden llenar en cada nivel de energía por celda unitaria se conoce como densidad de estados (DOS) y es un valor útil para determinar la estructura electrónica.

$$r(e) = \frac{dN}{de} \quad (104)$$

Donde dN es el número de estados por unidad de celda en el intervalo ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ de energía. También podemos definir la ecuación 103 de la siguiente forma,

$$r(e) = \frac{1}{N_{cell}} \sum_{k,n} d(e - e_{nk}) \quad (105)$$

Donde N_{cell} es el número de celdas unitarias en el sólido. Otra cantidad importante es la densidad local de estados (LDOS), que es la contribución del sitio al DOS total. LA DOS total es la suma de LDOS provenientes de todos los átomos, se define como,

$$r_l(e) = \frac{1}{N_{cell}} \sum_{k,n} |\langle f_l | y_{nk} \rangle|^2 d(e - e_{nk}) \quad (106)$$

La unidad de LDOS es la cantidad de estados por unidad de energía por átomo.

Lo anterior se puede generalizar para definir la densidad proyectada de estados (PDOS), que es la descomposición del momento angular del LDOS.

$$r_{lL}(e) = \frac{1}{N_{cell}} \sum_{k,n} |\langle f_{lL} | y_{nk} \rangle|^2 d(e - e_{nk}) \quad (107)$$

CAPÍTULO III

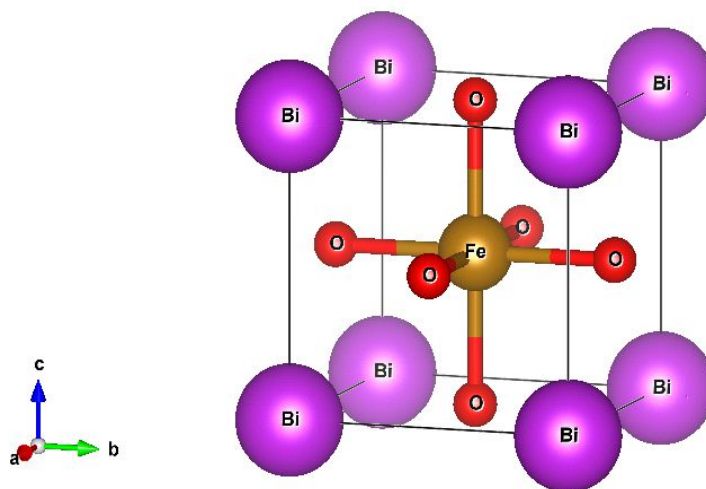
MARCO METODOLÓGICO

La ejecución del proyecto es de tipo teórico, consiste en desarrollar un algoritmo de programación computacional sustentado en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), ondas planas y pseudopotenciales, implementada a través del paquete Quantum-Espresso y Burai.

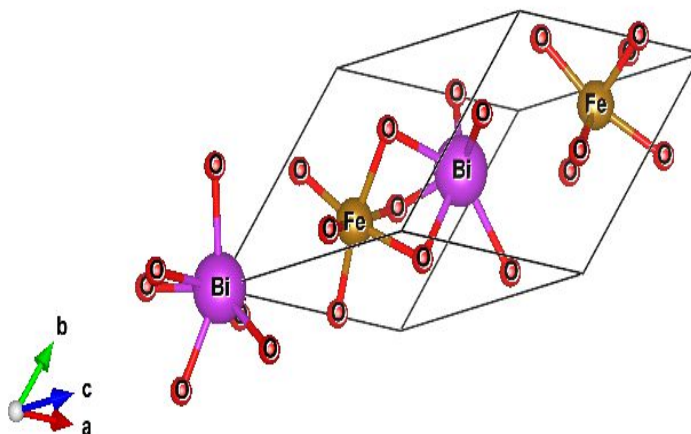
Para el presente estudio se evalúan dos fases cristalinas del sistema BiFeO_3 : Cúbica ($Pm3m$) y Rombohedral ($R3c$). Las celdas unitarias se presentan en la Figura 2.

Figura 2

Celda unitaria convencional del BiFeO_3 : (a) estructura cúbica ($Pm3m$) y b) estructura rombohedral ($R3c$).



(a) Estructura cúbica ($Pm3m$) de la BiFeO_3



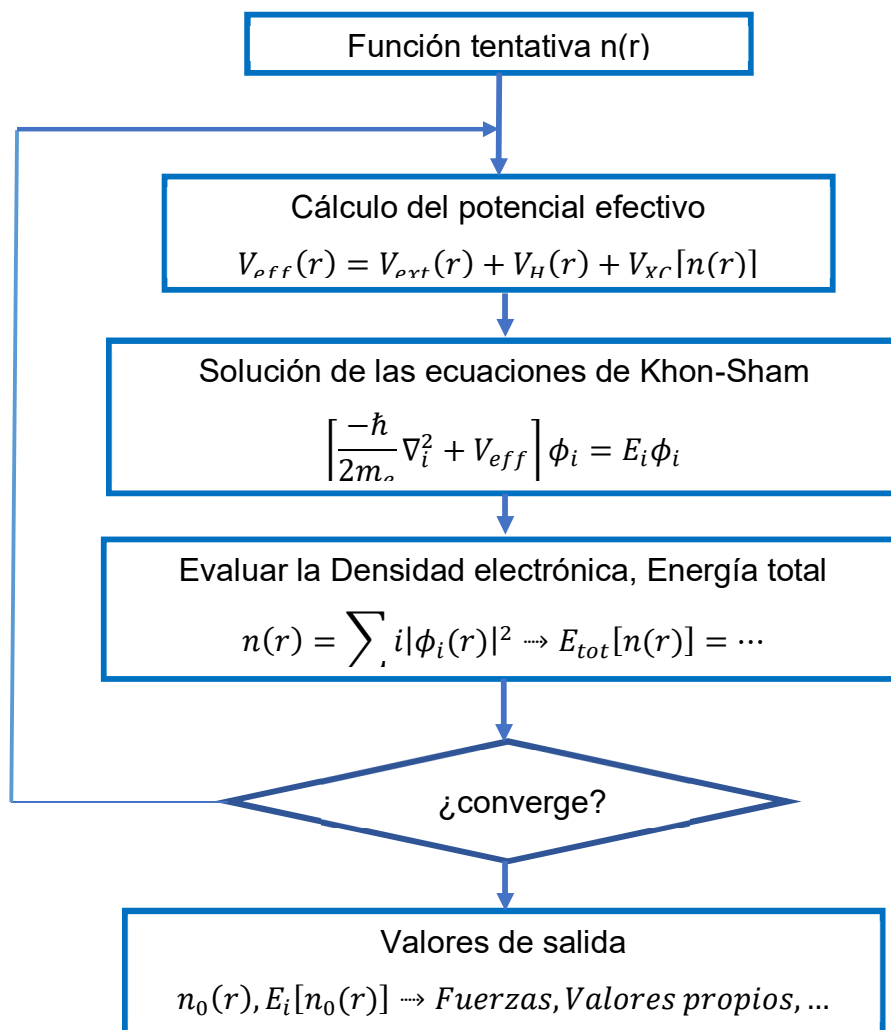
(b) Estructura romboédrica ($R3c$) de la $BiFeO_3$

La información utilizada de las celdas unitarias, como punto de partida para la evaluación, son: a) Cúbica, con parámetros de red $a = b = c = 3,944 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Fedulov, S.A and Venevtsev, Yu.N. and Zhdanov, G.S. and Smazhevskaya, & E.G. and Rez, I.S, 1962) y, b) Romboédrica con parámetros de red $a = b = c = 5,70474 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 58,9688^\circ$ (Sharma, Poorva and Kumar, Ashwini and Varshney, & Dinesh, 2015) .

Así mismo, para la implementación de los cálculos por simulación teórica, se siguió el procedimiento de cálculo autoconsistente convencional a través de Quantum Espresso. Dicho algoritmo se presenta en la Figura 3.

Figura 3

Diagrama de flujo



Nota: Tomado de Martin, R. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press.

3.1. Estudio de convergencia

Se inicia el procesamiento con la optimización de la energía de corte y la malla de *puntos - k* ($M \times M \times M$) en la red recíproca, a través del cálculo autoconsistente (SCF), se analizan las estructuras cúbica y rombohedral con los funcionales LDA y PBE.

3.1.1. Energía de corte

La elección de la energía de corte (E_{cut}), dependerá de como se vaya incrementando sus valores hasta el punto en que vaya tomando el mismo valor, o se establezca una mínima diferencia, es decir, se produzca la convergencia. En este punto se puede hacer un corte en la energía del sistema puesto que considerar ondas planas más allá de la energía de corte no implica mayor precisión de los resultados, al contrario, mayor costo computacional.

3.1.2. Optimización de puntos K

Para elegir la malla de *puntos - k* adecuados para nuestro sistema, se realiza la minimización de la energía total del sistema con respecto a la variación de los *puntos - k*, para lo cual se seleccionará la malla que garantice precisión en los resultados y un costo computacional menor. Para la BiFeO_3 , se utilizaron mallas en el intervalo de $3 \times 3 \times 3$ hasta $8 \times 8 \times 8$ para ambas estructuras (Pm3m y R3c), y pseudopotenciales PBE y LDA.

3.2. Propiedades estructurales

Obtenidos los resultados anteriores, es posible realizar la relajación del sistema para obtener la estructura de mínima energía.

3.2.1. Optimización del parámetro de red de BiFeO_3

La optimización del parámetro de red " a " se realiza por dos métodos: 1) la optimización geométrica gráfica, que consiste en hacer variar " a " alrededor de su valor teórico, obteniéndose una serie de valores de la Energía total del sistema (E) y, 2) a través del proceso de relajación estructural como resultado del cálculo de campo autoconsistente. Esta optimización se realiza para las estructuras cúbica y rombohedral de la BiFeO_3 evaluados con los pseudopotenciales LDA , PBE y DFT +U, donde se asignan valores al parámetro de Hubbard (U) de tal forma que los cálculos se aproximen en mejor medida a los valores teóricos reportados.

Los resultados del análisis de convergencia y la optimización del parámetro de red permiten determinar los pseudopotenciales más adecuados para el sistema, así como, la predicción de diferentes propiedades como electrónicas, ópticas y estructurales.

3.3. Propiedades electrónicas

La determinación de las propiedades electrónicas se realiza mediante la determinación de la Densidad de estados y el cálculo de la estructura de bandas para las diferentes fases de la Ferrita de Bismuto, lo que permitirá (mediante un diagrama) conocer rápidamente si el material en estudio es metálico, semiconductor o aislante, así como el ancho de banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. Cabe indicar que éste es uno de los parámetros más importantes para predecir el uso y rendimiento del material.

3.4. Propiedades ópticas

Así mismo, para la caracterización de la Ferrita de Bismuto se procede con la determinación de las propiedades ópticas: Densidad conjunta de estado y cálculo de la Función Dieléctrica, el Coeficiente de absorción y el Índice de refracción.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

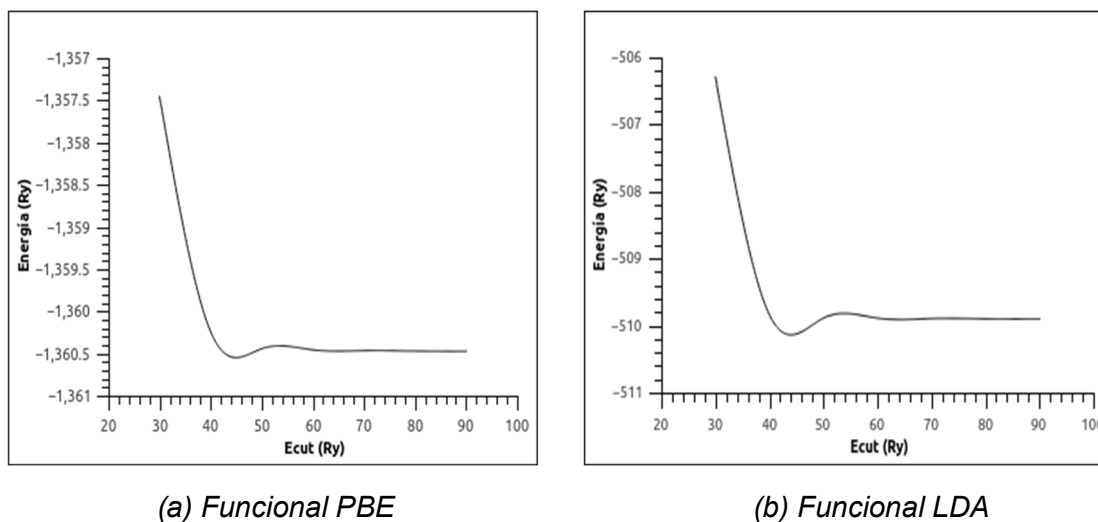
4.1. Estudio de Convergencia

4.1.1. Energía de Corte

Se determinó el valor óptimo de energía de corte para ambas estructuras (cúbica y rombohedral), variando de 30 Ry hasta 90 Ry. (donde $1\text{Ry.}=13,606\text{eV.}$).

Figura 4

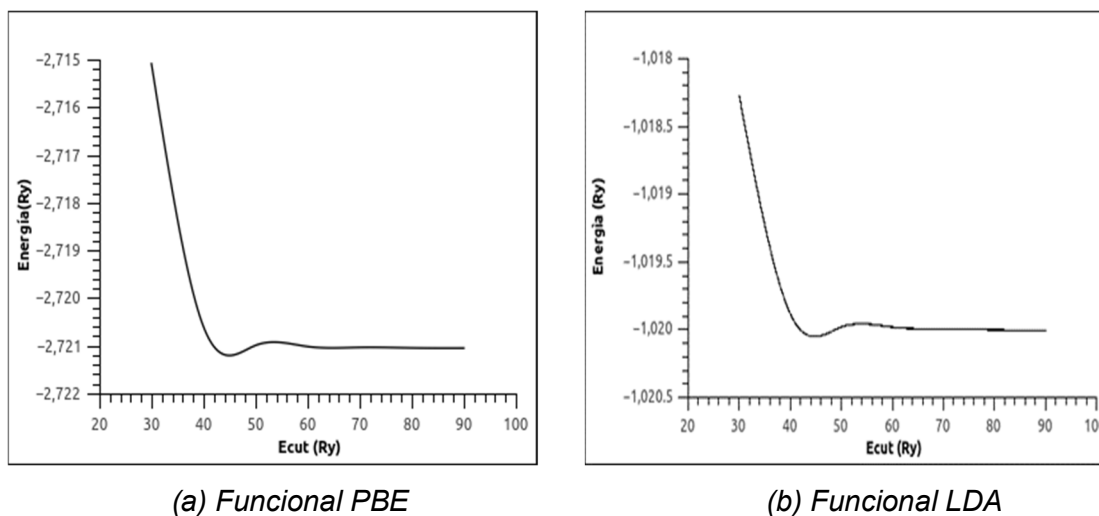
Energía de corte para estructura cúbica de la BiFeO_3



El valor óptimo que se determinó para la energía de corte en la estructura cúbica de Ferrita de Bismuto con los funcionales PBE y LDA fue de 60 Ry se muestra en la Figura 4.

Figura 5

Energía de corte para estructura rombohedral de la BiFeO₃



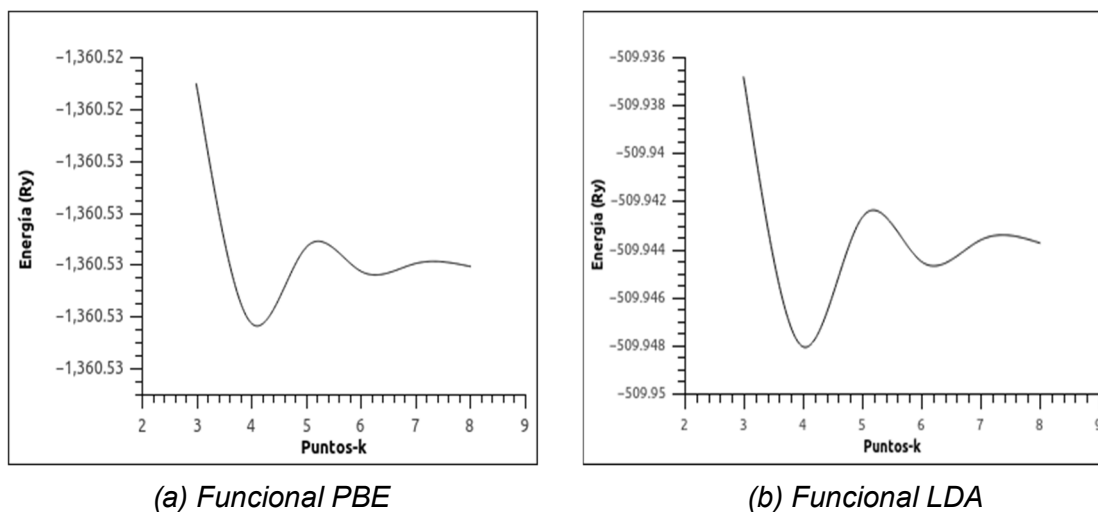
El valor óptimo de la energía de corte seleccionado para la estructura rombohedral, evaluado con el funcional PBE es de 60 Ry, y con el funcional LDA es de 60 Ry, como se puede visualizar en la Figura 5.

4.1.2. Optimización de puntos-*k*

El valor óptimo de la malla de *puntos – k* para la estructura cúbica se determinó en una malla de 7 X 7 X 7, utilizando funcionales PBE y LDA se presentan en la Figura 6.

Figura 6

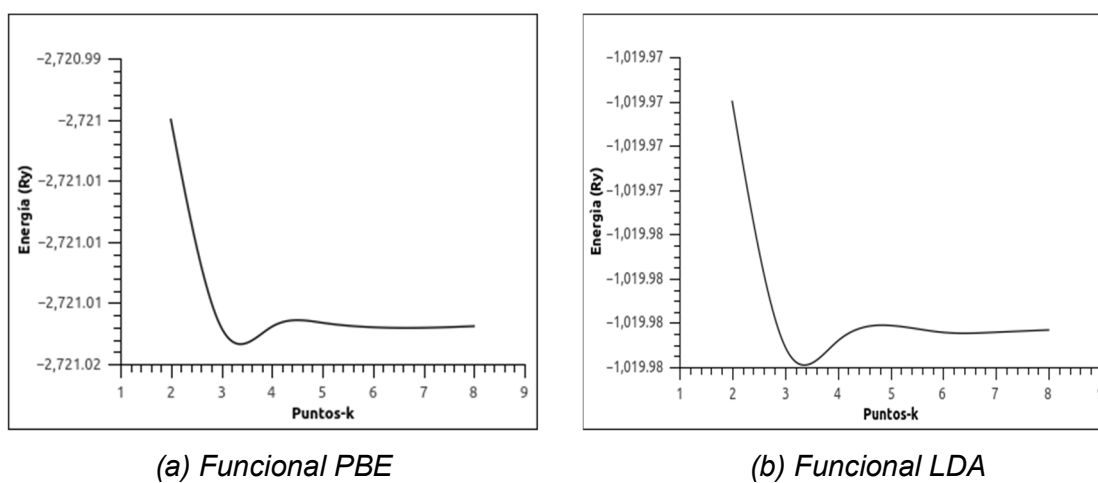
Malla de puntos-k, estructura cúbica de la BiFeO₃



Para la estructura rombohedral, se determinó una malla de 6 X 6 X 6 de *puntos – k* con los funcionales PBE y LDA, según lo observado en la Figura 7.

Figura 7

Malla de puntos-k para estructura rombohedral de la BiFeO₃



Los valores óptimos seleccionados tanto para la energía de corte y malla de *puntos – k*, para las estructuras cúbica y rombohedral se presentan en la Tabla 1.

Tabla 2

Valores Ecut y puntos-k optimizados con los funcionales PBE y LDA

Funcional	Cúbica		Rombohedral	
	<i>Ecut (Ry)</i>	<i>Puntos – k (MxMxM)</i>	<i>Ecut (Ry)</i>	<i>Puntos – k (MxMxM)</i>
PBE	60	7x7x7	60	6x6x6
LDA	60	7x7x7	60	6x6x6

Como se observa en la Tabla 1, para la estructura cúbica el valor adecuado para la energía de corte y *Puntos – k* evaluado con el funcional PBE y LDA es de 60 Ry y una malla de *Puntos – k* de 7 x 7 x 7, respectivamente. De la misma forma, para la estructura rombohedral, el valor adecuado de la energía de corte para ambos funcionales es de 60 Ry, y el valor adecuado de la malla de *Puntos – k* para ambos funcionales es de 6x6x6. Estos valores serán usados para los cálculos posteriores.

4.2. Propiedades Estructurales

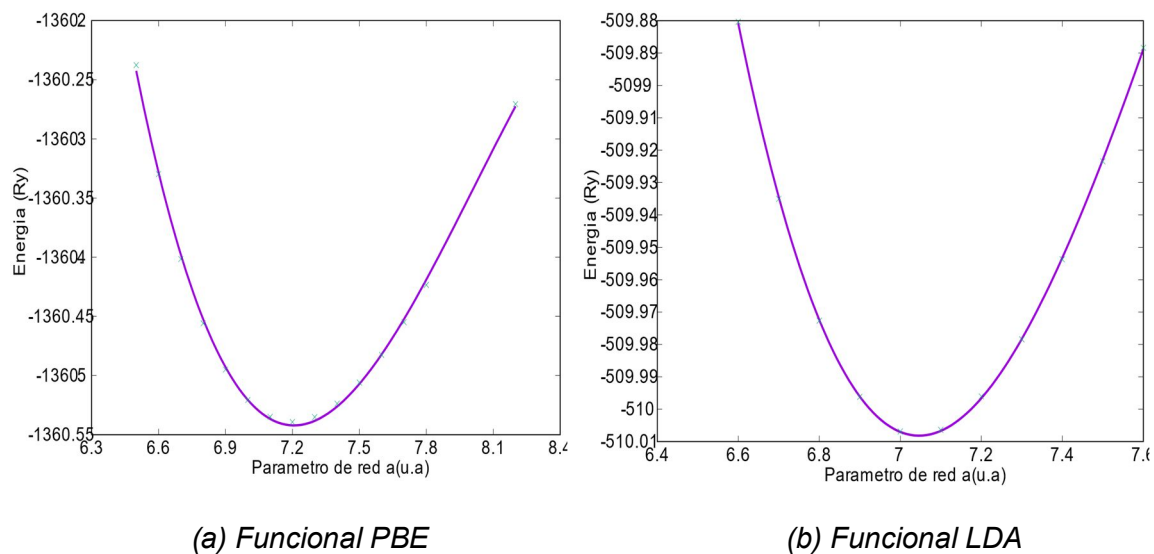
4.2.1. Optimización del Parámetro de Red

Optimización geométrica- Gráfica:

El valor óptimo del parámetro de red obtenido para la estructura cúbica evaluado con el funcional PBE es 7,2069 u.a. (3,8137 Å). Mientras que, utilizando el funcional LDA se ha obtenido 7,0400 u.a. (3,7254 Å), según lo observado en la Figura 8.

Figura 8

Optimización geométrica del parámetro de red para BiFeO₃ estructura cúbica

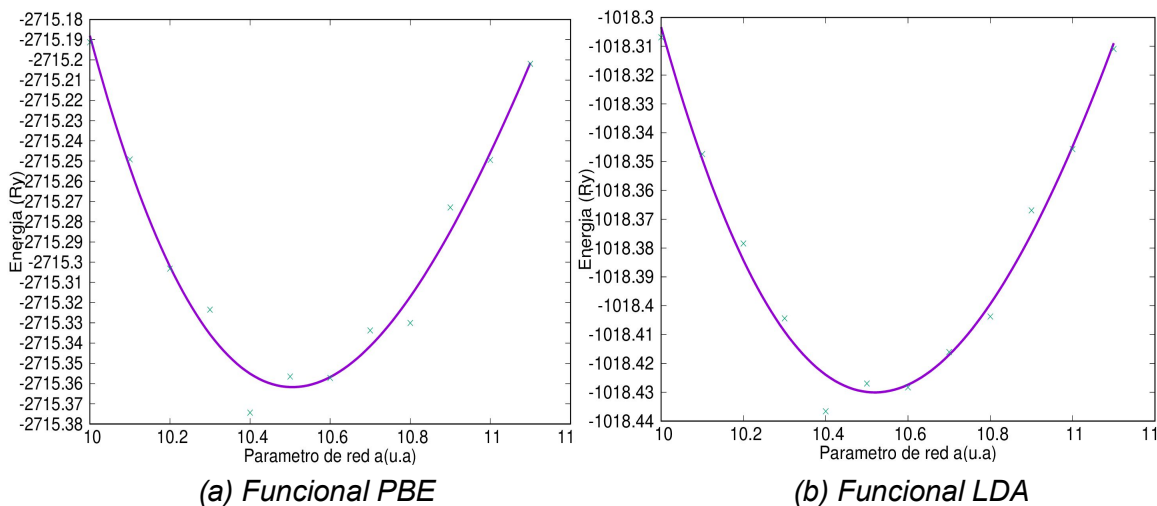


El valor óptimo del parámetro de red obtenido para la estructura rombohedral evaluado con el funcional PBE es 10.5055 u.a. (5,5593 Å), mientras que el valor óptimo del parámetro de red obtenido con el funcional LDA es 10,5192 u.a. (5,5665 Å), según lo observado en la Figura 9.

Figura 9

Optimización Geométrica del Parámetro de red para BiFeO_3 estructura

rombohedral



De acuerdo a los valores del parámetro de red obtenidos, resumidos en la Tabla 2, se obtiene un valor del parámetro optimizado $a = 3,725 \text{ \AA}$ para la estructura cúbica evaluado con el funcional LDA, el que sobreestima en 0,703 % a su valor teórico referencial de $a = 3,699 \text{ \AA}$ (M.K.Yaakob, y otros, 2013). Sucede lo mismo para el valor del parámetro de red optimizado $a = 3,814 \text{ \AA}$ en la estructura cúbica evaluado con el funcional PBE, el cual también sobreestima en 0,263 % el valor teórico referencial de $a = 3,804 \text{ \AA}$ (M.K.Yaakob, y otros, 2013). El parámetro que mejor se ajusta a su valor referencial teórico es el funcional PBE.

Tabla 3*Parámetro de red, estructura cúbica BiFeO₃*

Funcional	Cúbico		
	a optimizado (Å)	a teórico (Å)	Error (%)
LDA	3,725	3,699 (*)	0,703
PBE	3,814	3,804 (**)	0,263

Nota: () y (**) (M.K.Yaakob, y otros, 2013).*

Para el caso de la estructura rombohedral, con el método geométrico-gráfico, los valores del parámetro de red obtenidos, mostrados en la Tabla 3, se obtiene un valor del parámetro optimizado de $a=5,5665\text{Å}$, evaluado con el funcional LDA, el cual difiere en 1,22% de error comparado con su valor referencial experimental $a=5.634\text{Å}$ (Kubel & Schmid, 1990). Mientras que para el valor del parámetro de red optimizado $a=5.5593\text{Å}$, para la estructura rombohedral evaluado con el funcional PBE, éste difiere en un 1.33% de error comparado al valor referencial experimental de $a=5.634\text{Å}$ (Kubel & Schmid, 1990). Por lo tanto, el valor del parámetro de red que mejor se ajusta respecto del valor experimental, es el funcional LDA (Perdew & Zunger, 1981).

Tabla 4

Parámetro de red, estructura rombohedral BiFeO_3

Funcional	Rombohedral		
	$a_{\text{optimizado}} (\text{Å})$	$a_{\text{exp.} (*)}$	Error (%)
LDA	5.5665	5,634	1.22
PBE	5,5593	5,634	1.33

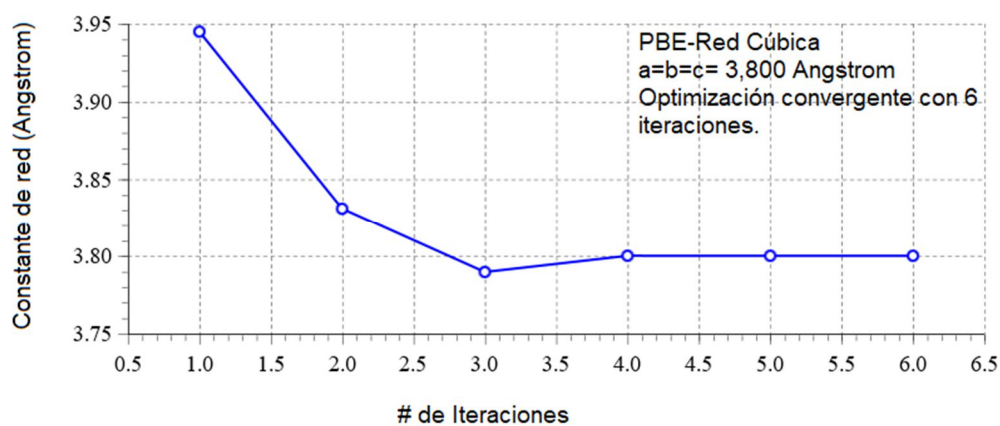
Nota: (*) Valor del parámetro de red hallado experimentalmente por (Kubel & Schmid, 1990).

Optimización geométrica con celda unitaria variable:

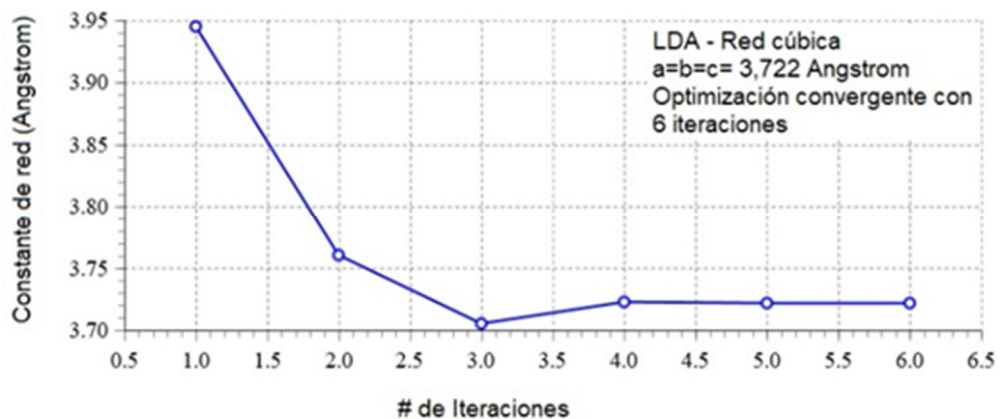
EL procesamiento se realizó usando el método Vc-relax, sustentado en la teoría del funcional de la Densidad (DFT). Para su desarrollo se usaron los valores óptimos de E_{cut} y $\text{puntos} - k$, determinados en la sección anterior para las estructuras cúbica y rombohedral. En base a los resultados, se obtiene el parámetro de red optimizado evaluados con los funcionales LDA y PBE.

Figura 10.

Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura cúbica



(a) Funcional PBE

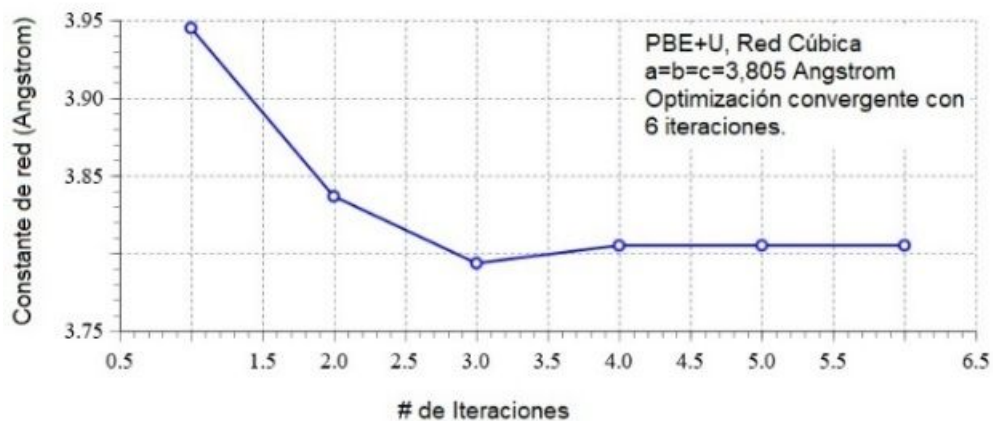


(b) Funcional LDA

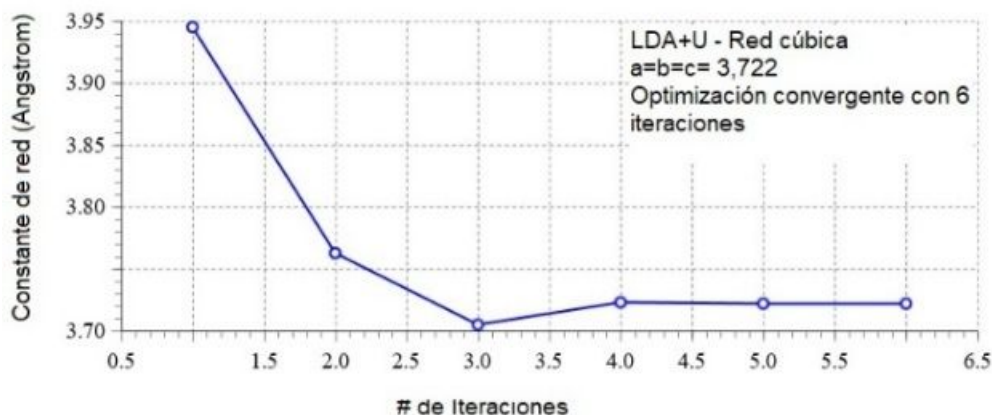
Los valores obtenidos para los parámetros de red de la estructura cúbica del BiFeO_3 , para el funcional PBE son de $a = 3,800 \text{ \AA}$ y para el funcional LDA igual a $3,722 \text{ \AA}$, de acuerdo a lo presentado en la figura 10.

Figura 11

Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura cúbica



(a) Funcional PBE + U



(b) Funcional LDA + U

La Figura 11, representa los valores de parámetros de red para la estructura cúbica para los funcionales PBE+U y LDA+U, donde U es el parámetro de Hubbard igual a 4 eV. Para el funcional PBE+U se obtuvo un valor de 3,805 Å, y para el funcional LDA+U se obtuvo un valor de 3,722 Å.

La Tabla 5, resume los valores del parámetro de red obtenidos para la estructura cúbica del BiFeO_3 , para el caso del funcional LDA y LDA+U el valor del parámetro de red es el mismo igual a 3,722 Å cuyo valor sobreestima en 0,622% al valor teórico de 3,699 Å (M.K.Yaakob, y otros, 2013). En tanto que para el funcional PBE el valor del parámetro de red obtenido es de 3,800 Å que subestima en 0,105% al valor teórico referencial igual a 3,804 Å (M.K.Yaakob, y otros, 2013), mientras que para el funcional PBE+U el valor del parámetro de red obtenido es de 3,805 Å que sobreestima en 0,026% al valor teórico referencial igual a 3,804 Å (M.K.Yaakob, y otros, 2013). Se puede concluir en este apartado que el funcional que mejor se adapta a su valor teórico es el funcional PBE y PBE+U.

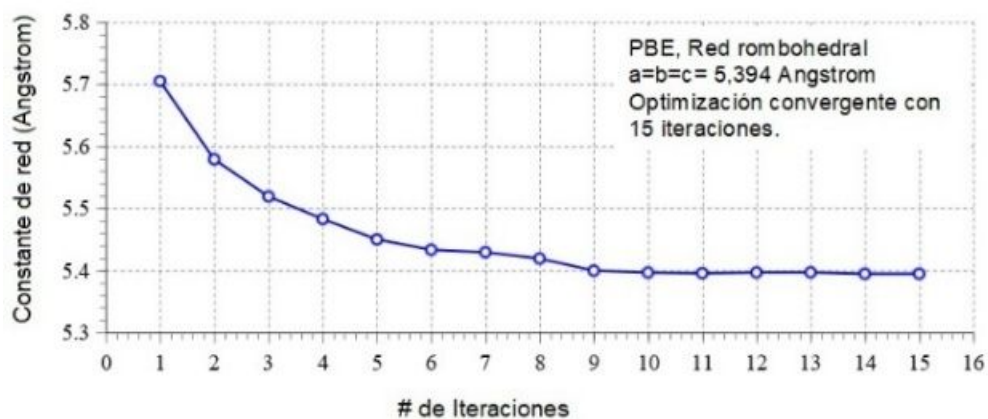
Tabla 5

Parámetro de red optimizado para red cúbica

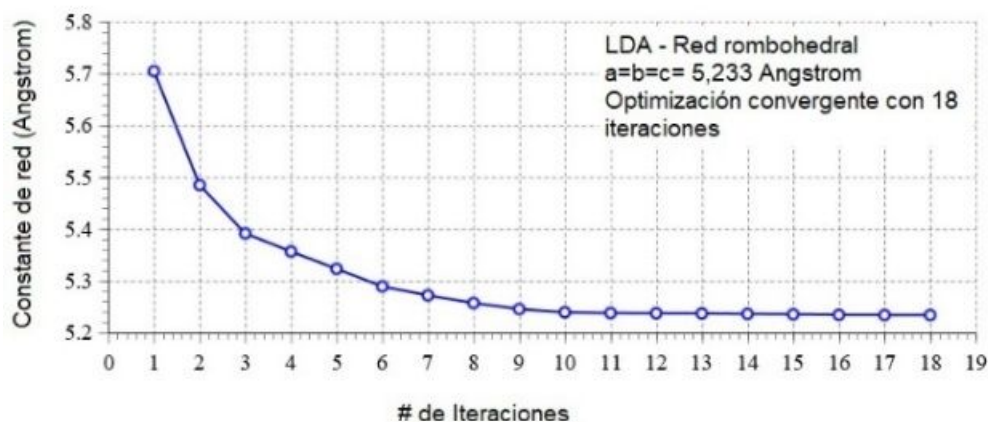
Funcional	$a_{\text{optimizado}} (\text{Å})$	$a_{\text{teórico}} (\text{Å})$	Error (%)
LDA	3,722		0,622
LDA+U	3,722	3,699	0,622
PBE	3,800		0,105
PBE+U	3,805	3,804	0,026

Figura 12

Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO_3 estructura rombohedral



(a) Funcional PBE

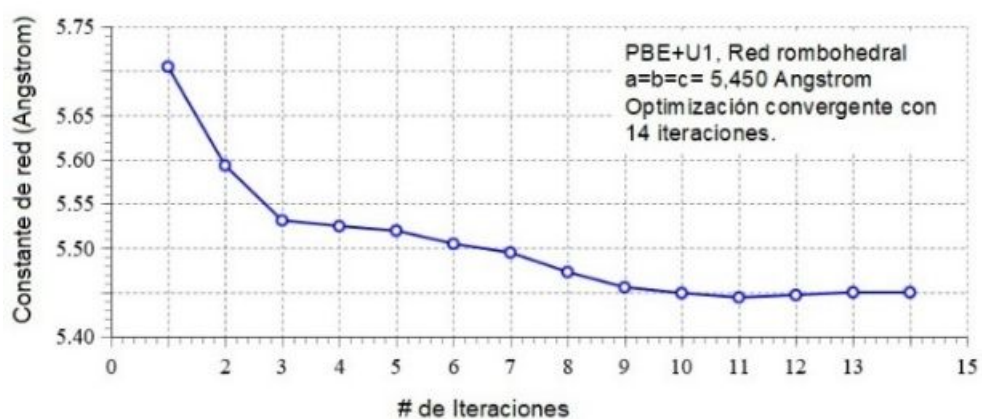


(b) Funcional LDA

La Figura 12, representa los valores de los parámetros de red para la estructura rombohedral para los funcionales PBE y LDA. Para el funcional PBE se obtuvo un valor de 5,394 Å, y para el funcional LDA se obtuvo un valor de 5,233 Å.

Figura 13

Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO₃ estructura rombohedral



(a) Funcional PBE + U1



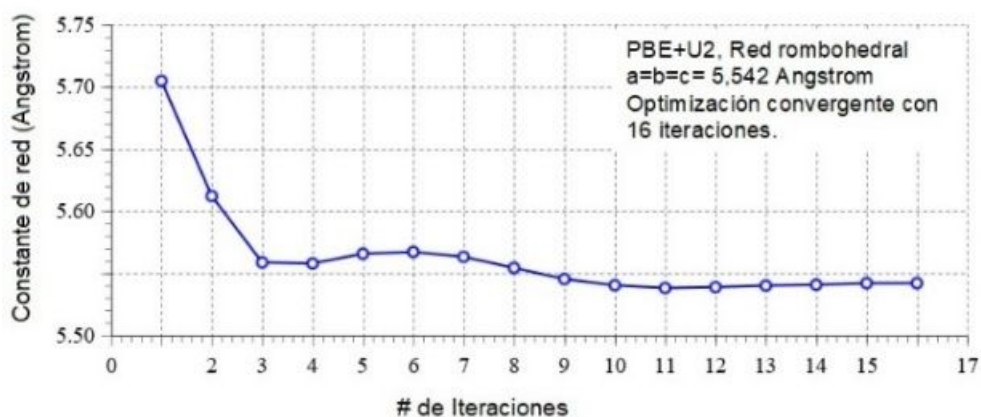
(b) Funcional LDA + U1

En la Figura 13, se observan los parámetros de red para la estructura rombohedral considerando el parámetro de Hubbard $U_1 = 4$ eV para ambos

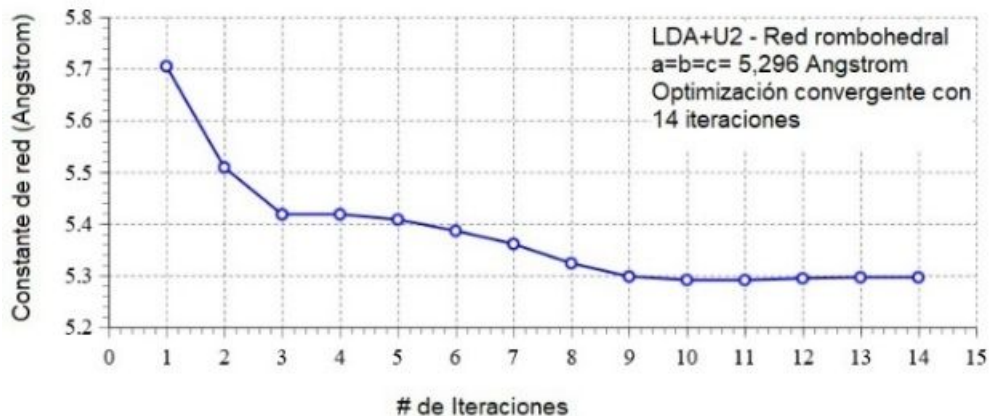
funcionales. Para el funcional PBE+U1 se obtuvo un valor de 5,450 Å, y para el funcional LDA+U1 se obtuvo un valor de 5,280 Å.

Figura 14

Cálculo del parámetro de red con vc-relax para BiFeO₃ estructura rombohedral



(a) Funcional PBE+U2



(b) Funcional LDA+U2

En la Figura 14, se observan los parámetros de red para la estructura rombohedral considerando el parámetro de Hubbard $U_2 = 6$ eV para ambos funcionales. Para el funcional PBE+U2 se obtuvo un valor de 5,542 Å, y para el funcional LDA+U2 se obtuvo un valor de 5,296 Å.

La Tabla 6, presenta los parámetros de red obtenidos para la estructura rombohedral de la BiFeO_3 . Los parámetros de red obtenidos para los funcionales LDA y LDA+U, con variaciones del parámetro de Hubbard de 4 y 6 eV. son valores subestimados en el rango de 5-7% del valor referencial igual a 5,634 Å (Kubel & Schmid, 1990). A su vez, se observa también que los valores que mejor se aproximan al valor referencial de 5,634 Å (Kubel & Schmid, 1990), son los obtenidos por los funcionales PBE y PBE+U con variaciones del parámetro de Hubbard de 4 y 6 EV cuyos parámetros subestiman el valor referencial en el rango de 1- 4 %.

Tabla 6

Parámetro de red optimizado para red rombohedral

Funcional	a optimizado (Å)	a teórico (Å)	Error (%)
LDA	5,233		7,117
LDA+U1	5,260		6,638
LDA+U2	5,296		5,999
PBE	5,394	5,634 (*)	4,259
PBE+U1	5,450		3.265
PBE+U2	5,542		1.633

Nota: (*) Valor teórico reportado por (Kubel & Schmid, 1990)

De los resultados obtenidos, para el cálculo del parámetro de red usando el método gráfico como el de vc-relax, en las estructuras cúbica y rombohedral, observamos que el funcional PBE es el que más se aproxima a los valores referenciales considerados. Por lo tanto, los cálculos posteriores serán realizados utilizando este funcional.

4.3. Propiedades Electrónicas

En esta sección se analizan las propiedades electrónicas de los materiales puesto que a partir de éstas se podrán entender los fenómenos térmicos, ópticos, y magnéticos que ocurren en torno a la estructura cristalina del material.

4.3.1. Densidad de Estados (DOS) y Densidad Parcial de Estados (PDOS)

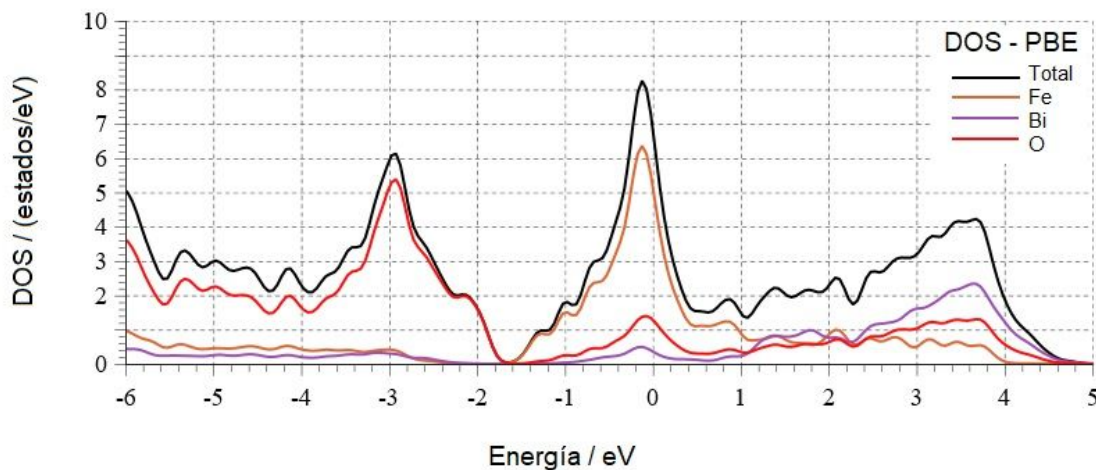
Ahora calcularemos la densidad de estados DOS, cuyo valor es esencial para determinar las concentraciones de portadores y su distribución de energía. Así como conocer las contribuciones totales de cada átomo mediante el cálculo de PDOS.

Red Cúbica- DFT

La Figura 15, presenta la densidad de estados (DOS) correspondiente a la celda del BiFeO_3 , para la que se utilizó una malla de puntos-k ($7 \times 7 \times 7$) y energía de corte igual a 60 Ry. con el funcional PBE. Se obtuvo el valor de la energía de Fermi de 14,3714 eV, y el valor del ancho de banda prohibida es igual a 0 eV, este comportamiento del BiFeO_3 para la fase cúbica indica que la banda de valencia con mayor energía se superpone a la banda de conducción con menor energía. (Elle Sagar, R. Mahesh, N. Pavan Kumar, & P. Venugopal Reddy, 2017). Los picos más altos se alcanzaron en 8,4 estados/eV para la banda de conducción y 6,2 estados/eV para la banda de valencia.

Figura 15

Densidad total / parcial de estados para BiFeO₃, red cúbica-PBE



De la Figura 15 se observa que en la banda de conducción los estados ocupados son mayoritariamente por átomos de Hierro con 6, 4 estados/eV. En tanto que, en la banda de valencia se observa estados ocupados mayoritariamente por átomos de Oxígeno con 5,6 estados/eV. En el rango de 1 y 2,5 eV se observa hibridación entre los tres átomos.

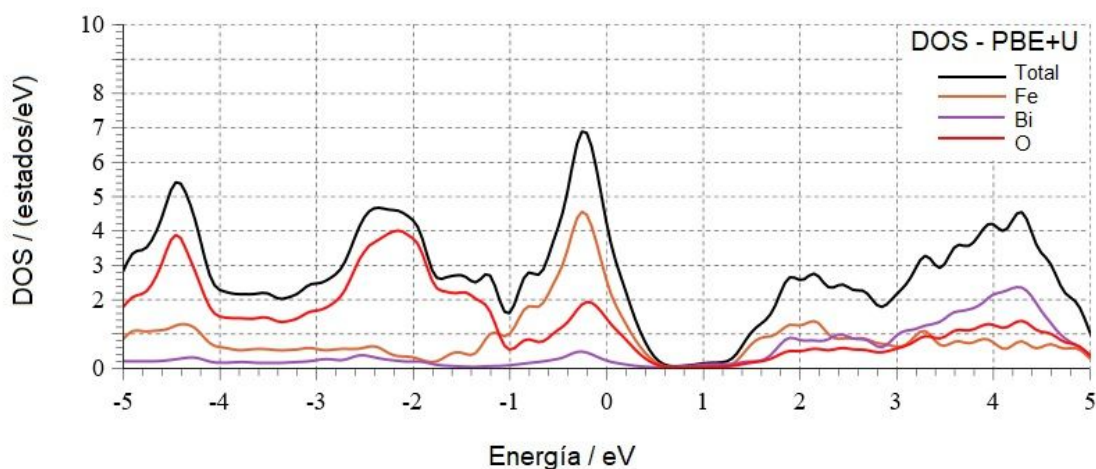
Red cúbica - DFT+U

En la Figura 16, se representa la densidad de estados (DOS) correspondiente a la celda del BiFeO₃, para la que se utilizó una malla de puntos-k (7x7x7) y energía de corte igual a 60 Ry. Se utiliza la aproximación PBE+U al tener en cuenta la fuerte repulsión entre los estados localizados del Fe, se establece un valor de U para el Fe igual a 4eV. Obteniéndose un valor para la energía de Fermi igual a 13,5994 eV. En la figura no se observa la banda prohibida, por lo que el Band Gap sigue siendo igual a cero. En cambio se observan cambios en los picos, siendo el pico más alto en la banda de valencia

de 6,9 estados/eV, para la banda de conducción se observa una caída de los estados ocupados de 2,8 estados/eV.

Figura 16

Densidad total / parcial de estados para BiFeO₃, red cúbica-PBE+U



Para PDOS, la Figura 16, muestra que las contribuciones dominantes están dados por los átomos de Oxígeno y Hierro en la banda de valencia (4,5 estados/eV y 4 estados/eV respectivamente), para la banda de conducción se presenta una superposición y cruces de las contribuciones de los átomos de Oxígeno, Bismuto y Hierro, siendo la de mayor contribución los átomos de oxígeno alcanzando un pico de 2,4 estados/eV.

Red Rombohedral-DFT

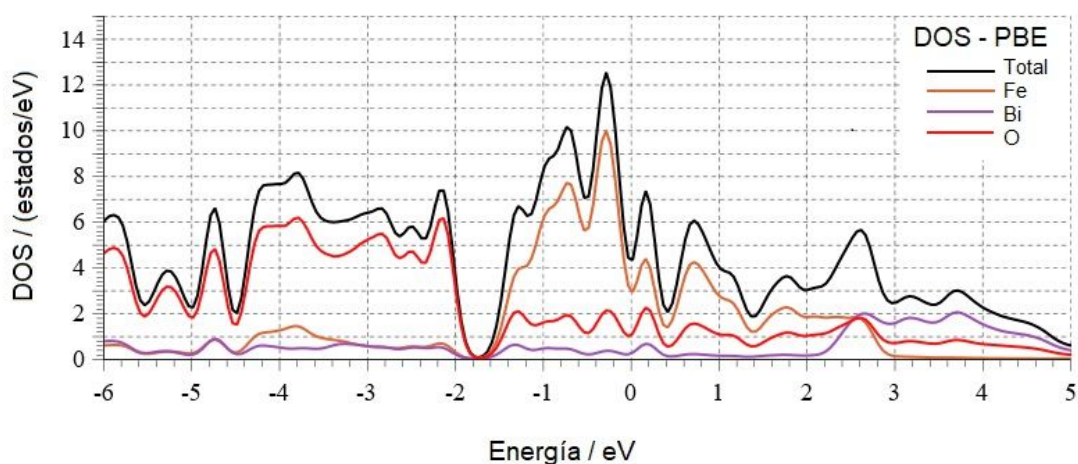
Para obtener la DOS y PDOS de la estructura rombohedral hacemos el cálculo de campo autoconsistente considerando el valor optimizado del parámetro de red $a = 5,394 \text{ \AA}$.

De la Figura 17, la densidad de estados (DOS) correspondiente a la celda del BiFeO₃, para la que se utilizó una malla de puntos-k (6x6x6) y funcional PBE.

Se observa una banda prohibida de 0,2 eV con una energía de Fermi igual a 13,4763 eV. Los picos más altos se alcanzan en 12,6 estados/eV en la banda de conducción y 8,2 estados/eV en la banda de valencia.

Figura 17

Densidad total / parcial de estados para BiFeO₃, red rombohedral-PBE



En la Figura 17, se observa que la contribución mayoritaria es dado por los átomos de oxígeno con 6,1 estados/eV a la banda de valencia y para la banda de conducción el mayor aporte es dado por los átomos de hierro con 10 estados/eV. Se observa también una hibridación entre los átomos de hierro y bismuto en la banda de conducción en el rango de 2-3 eV.

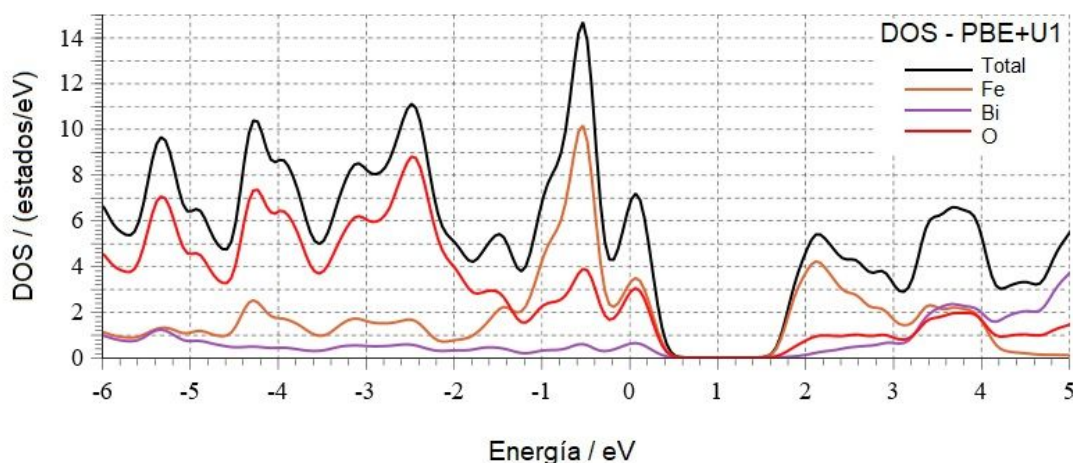
Red rombohedral - DFT+U1

Con condiciones similares a los parámetros utilizados en DFT, se realiza el cálculo de la densidad de estados para la estructura rombohedral del BiFeO₃, de acuerdo a lo mostrado en la Figura 18. Para el análisis, se consideró el funcional PBE+U, con un valor del parámetro de Hubbard igual a 4eV, del cual se obtuvo un ancho de banda prohibida igual a 1.1 eV incrementando su valor respecto a

DFT, y un valor de la energía de Fermi igual a 12,6257 eV menor a DFT. El pico más alto de la banda de valencia se incrementa a 14,7 estados/eV respecto al resultado obtenido con DOS-DFT, y el pico más alto de la banda de conducción disminuye a 6,6 estados/eV, respecto a DOS-DFT.

Figura 18

Densidad total / parcial de estados para BiFeO₃, red rombohedral-PBE+U1



La Figura 18 presenta PDOS para $U=4\text{eV}$. Los estados predominantes en la banda de valencia esta dado por los átomos de Oxígeno y Fierro observándose hibridación entre estos átomos en el rango de -2 y -1 eV, el mayor aporte a la densidad parcial es dado por el átomo de Fierro igual a 10 estados/eV. En la banda de conducción, las principales contribuciones están dados por los átomos de Fierro y Bismuto, también se observa hibridación entre ambos átomos en el rango de 3 y 4 eV. La mayor contribución es dado por el átomo de Fierro con 4,1 estados/eV.

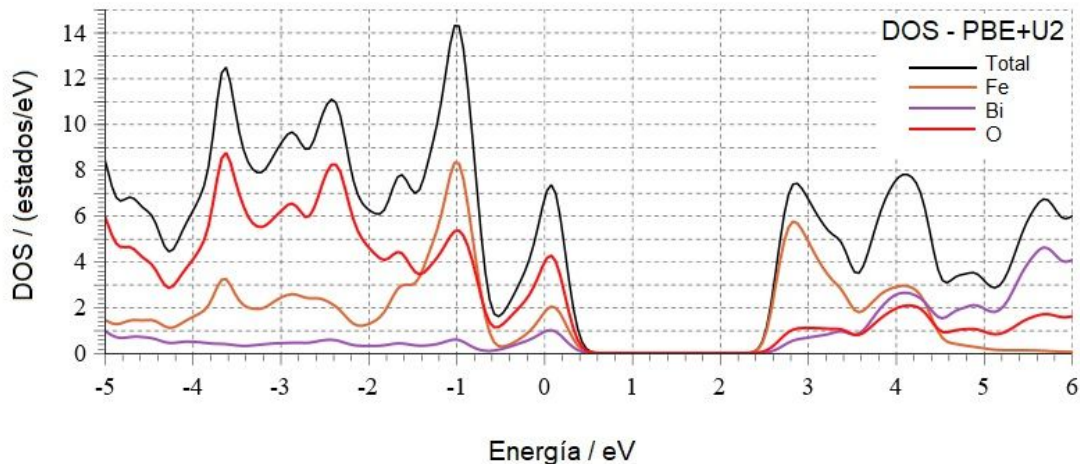
Se evidencia en la figura 18 que los estados de Hierro cambian a estados de mayores energías en la banda de valencia, lo que puede haber conllevado al ensanchamiento de la banda prohibida.

Red rombohedral - PBE +U2

El cálculo de la densidad de estados se realiza considerando una nueva aproximación del parámetro de Hubbard igual a 6eV, según valores tomados de la bibliografía, para el cual se obtiene una energía de Fermi igual a 11,8671 eV valor subestimado respecto a DFT+U1. Según la Figura 19, el valor de Band Gap se incrementa a 1,9 eV. Los estados ocupados en la banda de valencia se alcanza en 14,4 estados/eV valor ligeramente subestimado respecto a DFT+U1, mientras que los estados ocupados para la banda de conducción se alcanza en 7,8 estados/eV sobreestimado respecto a DFT+U1.

Figura 19

Densidad total / parcial de estados para el BiFeO₃, red rombohedral-PBE+U2



La Figura 19 representa PDOS para U2= 6 eV con una Band Gap de 1,9 eV. En la banda de valencia se observan contribuciones de los átomos de Oxígeno

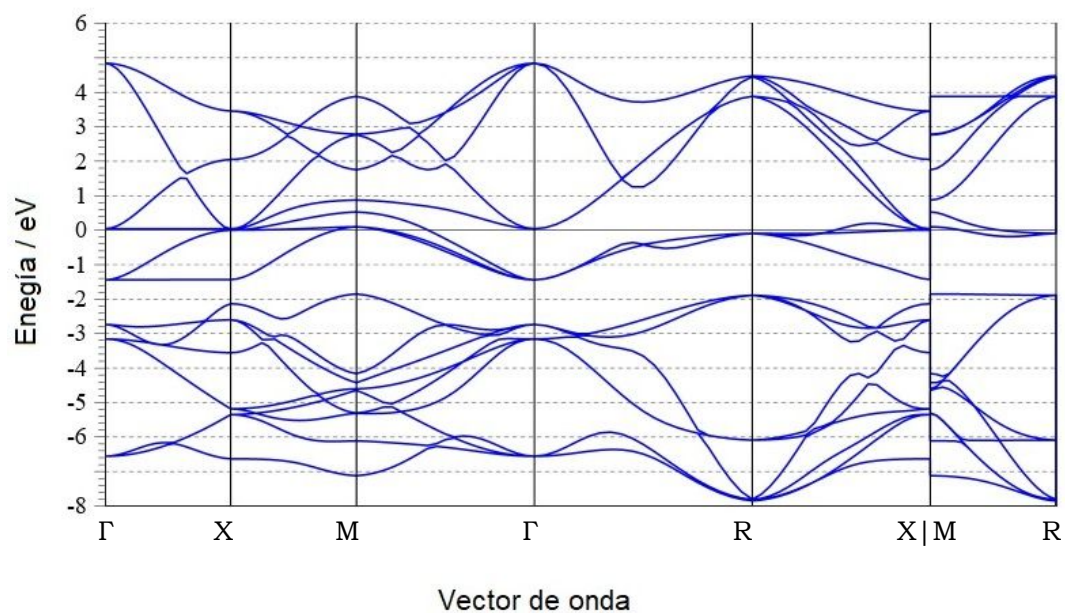
en su mayoría e hibridación con el átomo de hierro en el rango de -1.5 y -0,6 eV, el pico más alto es alcanzado por el átomo de Oxígeno con 8,8 estados/eV. En la banda de conducción las principales contribuciones están dados por los átomos de Hierro y Bismuto observándose hibridación entre estos átomos en el rango de 4,2 eV y 4,6 eV. El pico más alto es alcanzado por el átomo de Hierro con 5,8 estados/eV.

4.3.2. Estructura de bandas de energía

La Figura 20, representa la estructura de bandas de energía para la estructura cúbica de la ferrita de bismuto. Se ubica la energía (eV) en el eje vertical y los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin, en el eje horizontal. El cero es normalizado en el nivel de Fermi (14,3714 eV). Muestra que las bandas de valencia sobrepasan el nivel de Fermi en el punto de alta simetría M. El ancho de banda prohibida es 0 eV.

Figura 20.

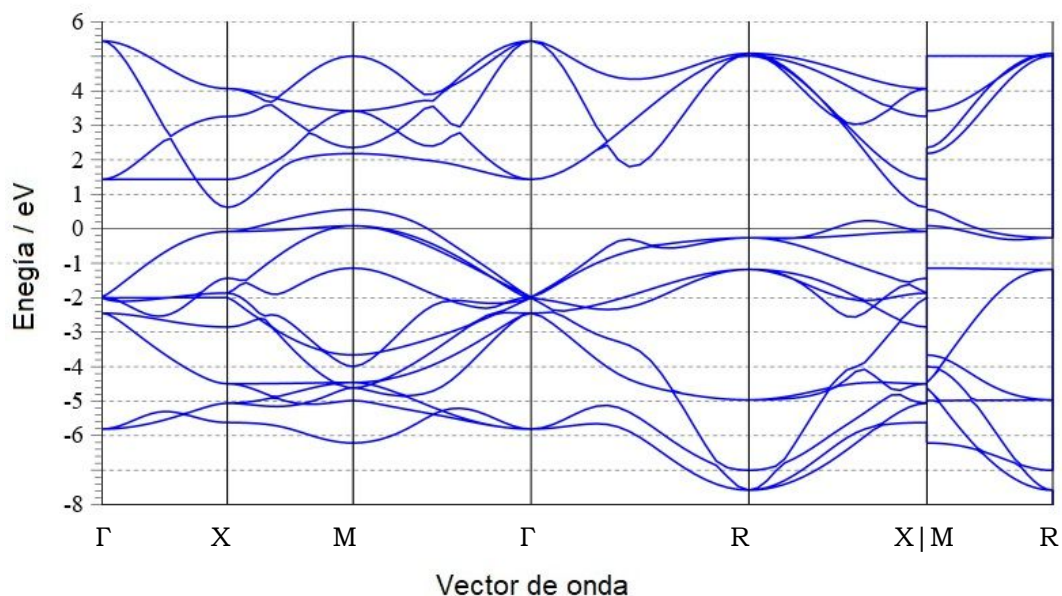
Estructura de bandas para BiFeO_3 , red cúbica-PBE.



Al considerar el parámetro de Hubbard en el análisis. La figura 21, muestra un acomodo de las bandas, pero el valor del Band Gap se mantiene en cero, así como se mantiene el hecho de que la banda de valencia sobrepasa el nivel de Fermi en el punto de alta simetría M.

Figura 21

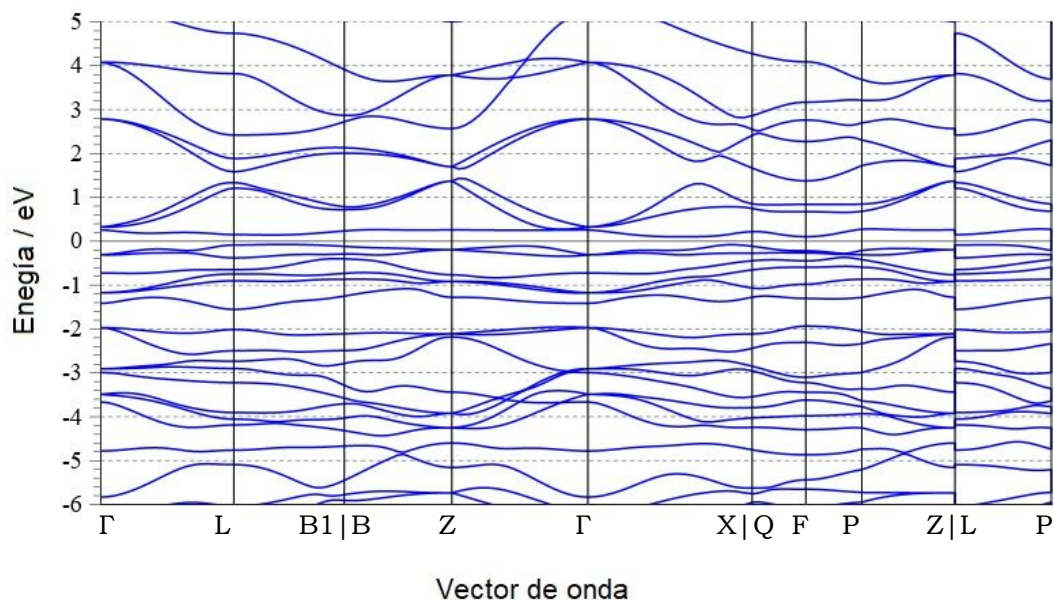
Estructura de bandas para BiFeO₃, red cúbica-PBE+U



La Figura 22, representa la estructura de bandas para la red rombohedral de la ferrita de bismuto. En el eje vertical se ubica la energía en eV y en el eje horizontal los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin, el cero se ha normalizado en el nivel de Fermi (13,4763 eV) con un Band Gap de 0,2 eV. Aunque el band gap es casi cero las bandas de valencia no sobrepasan a la banda de conducción en ningún punto de alta simetría.

Figura 22

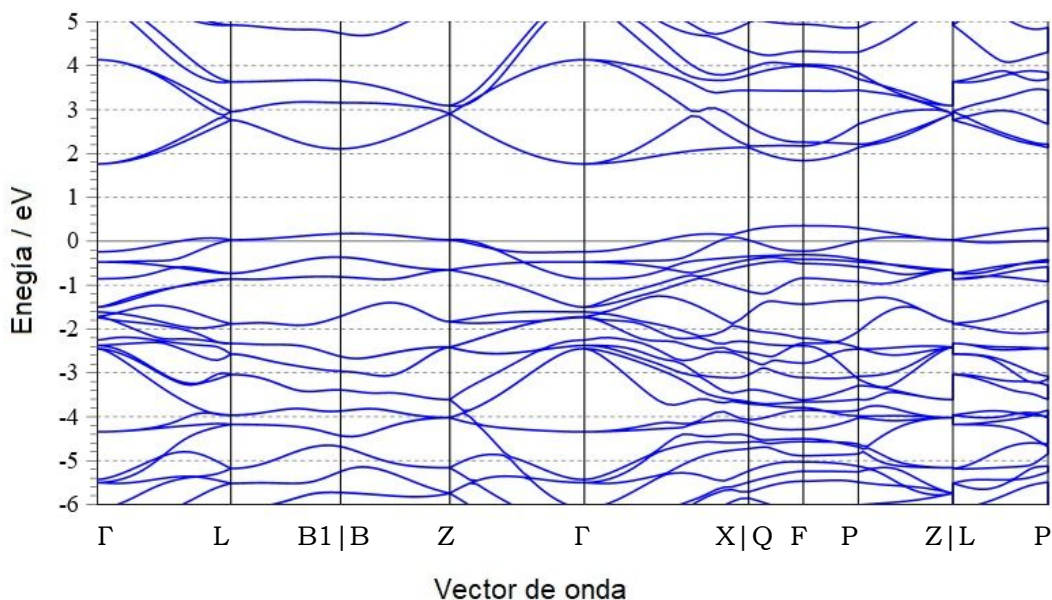
Estructura de bandas para BiFeO₃, red rombohedral-PBE



La Figura 23, muestra el cálculo considerando el parámetro de Hubbard igual a 4 eV, se observa el incremento del valor del Band Gap igual a 1,1 eV y un valor de la energía de Fermi igual a 12,6257 eV menor a DFT. Así mismo con esta corrección se observan bandas de valencia que sobrepasan ligeramente a la banda de conducción alrededor de los puntos de alta simetría B1|B y F.

Figura 23

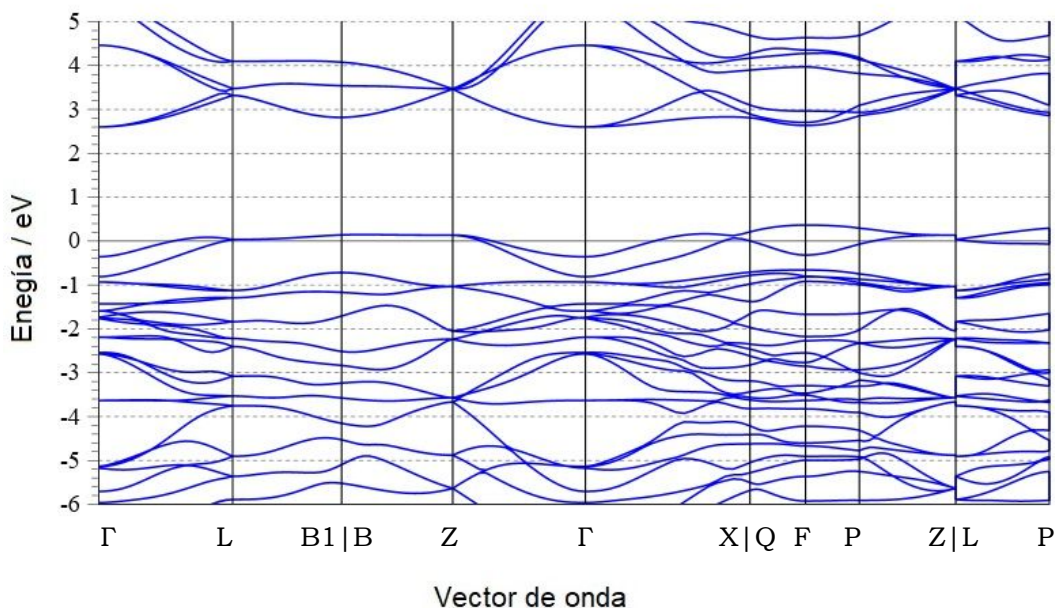
Estructura de bandas para BiFeO₃, red rombohedral-PBE+U1



Al considerar el parámetro de Hubbard igual a 6 eV para el cálculo de bandas de energía, se observa en la Figura 24 un incremento en el valor del Band Gap igual a 1,9 eV. para un nivel de Fermi igual a 11,8671 eV valor subestimado respecto a DFT+U1. Al igual que en DFT+U1 con esta corrección se observan bandas de valencia que sobrepasan ligeramente a la banda de conducción alrededor de los puntos de alta simetría B1|B y F.

Figura 24

Estructura de bandas para BiFeO_3 , red rombohedral-PBE+U2



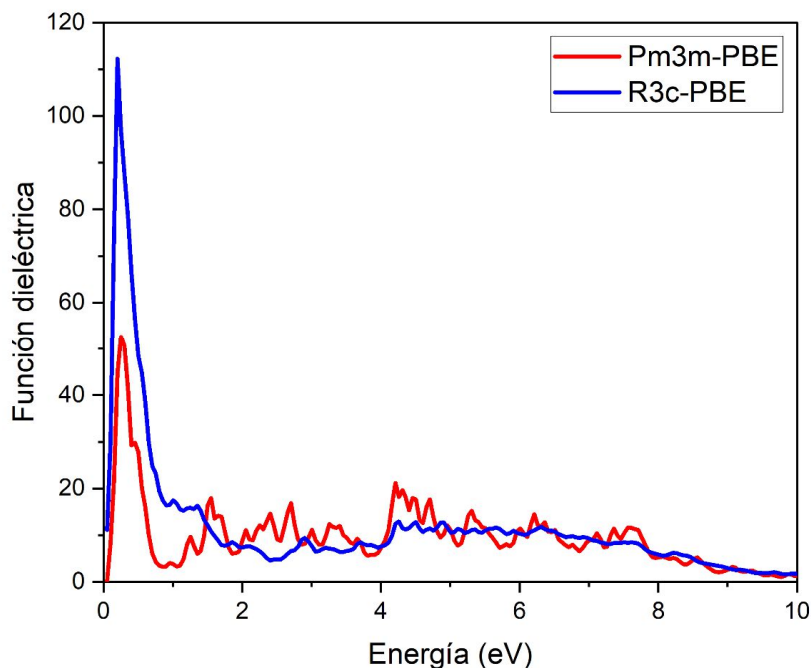
4.4. Propiedades Ópticas

4.4.1. Función Dieléctrica (parte imaginaria)

En la Figura 25 se representa la parte imaginaria de la función dieléctrica para las fases cúbica y rombohedral, se observa que el pico más elevado se alcanza para la estructura rombohedral (R3c), con un valor de 112, cercano a los 0 eV, produciéndose una caída de la función dieléctrica alrededor de 1eV, presentando una curva suave casi constante hasta los 8 eV, con tendencia a cero. En tanto que para la estructura cúbica el pico más alto se alcanza en 53, cercano a los 0 eV. Observándose también una caída de la función dieléctrica hasta 4 aprox., a 0,8 eV con una tendencia casi constante hasta los 8 eV con tendencia a cero.

Figura 25.

Función dieléctrica para BiFeO₃: Cúbica (rojo) y Rombohedral (azul).



Si comparamos los resultados obtenidos tanto para la fase rombohedral como para la cúbica, vemos que el pico más elevado corresponde a la fase rombohedral, dando indicios a que la mayor absorción de fotones se dá para esta fase de la Ferrita de Bismuto (BiFeO₃). Así mismo podemos inferir que para la fase cúbica el material (BiFeO₃), es inestable, presentado mayor perturbación desde 0,9eV hasta los 8eV.

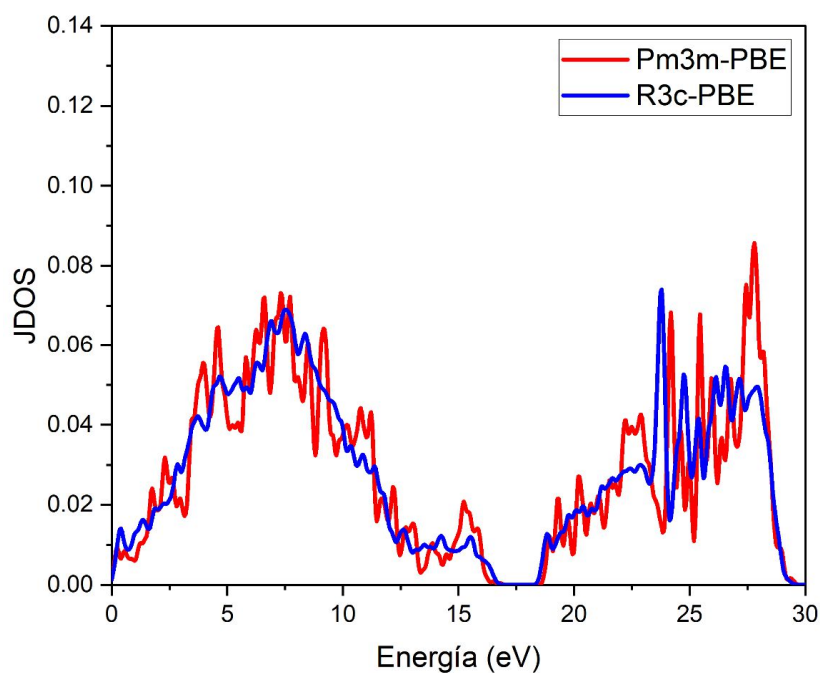
4.4.2. Densidad conjunta de estados (JDOS)

La Figura 26 muestra los picos de energía de la fase rombohedral para la banda de valencia mostrándose el pico más elevado para 0,7 estados/eV alrededor de 7,5 eV, en tanto que para la banda de conducción se observa

distorsión a partir del pico más alto alcanzado en 0,72 aprox. a 23,5eV. Para la fase cúbica se observa que sigue la misma tendencia que la fase rombohedral pero con mayor perturbación en la banda de valencia y, en la banda de conducción se observa el pico más alto cercano a los 0,9 estados /eV a 27,5 eV. aproximadamente. Se observa un Band gap 1.65 eV.

Figura 26

JDOS para BiFeO₃: Cúbica (rojo) y Rombohedral (azul)



4.4.3. Índice de refracción (parte imaginaria)

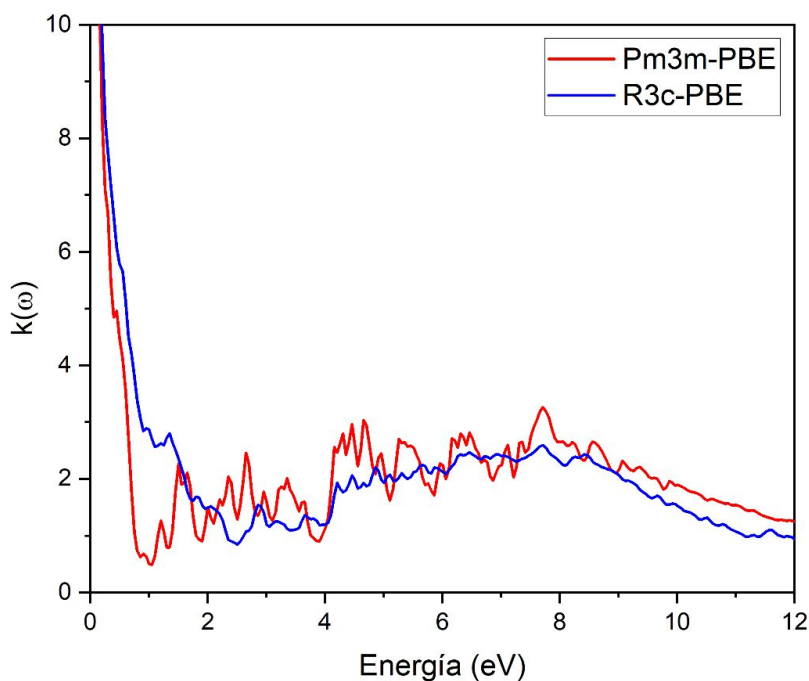
En la Figura 27 se representa el coeficiente de extinción $k(\omega)$, (parte imaginaria del índice de refracción), tanto para la estructura cúbica como rombohedral siguen el mismo patrón, con la diferencia que la curva para la

estructura cúbica se nota distorsionada mientras que la curva de la estructura rombohedral presenta una curva suave más estable.

Debido a la relación directa entre el coeficiente de extinción con el índice de absorción, se observa que a partir de 17eV., el material es transparente, ya que si el índice de extinción es cero no existe absorción.

Figura 27

Coeficiente de refracción para BiFeO₃: cúbica (rojo) y rombohedral (azul).



4.4.4. Coeficiente de absorción

En la Figura 28, se representan las curvas de absorción para las estructuras cúbica y rombohedral, donde el pico de máxima absorción se da para la estructura cúbica con alrededor de 0.25 nm^{-1} en el espectro Ultravioleta para una longitud de onda de 150 nm y, 0.05 nm^{-1} para el espectro visible desde

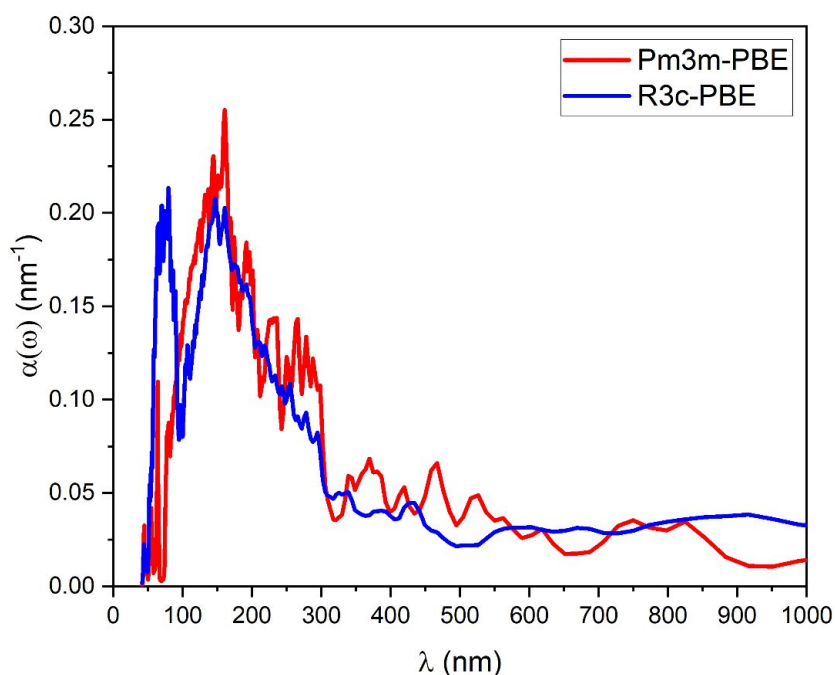
aproximadamente los 350 nm de longitud de onda, disminuyendo hacia el infrarrojo..

Para el caso de la estructura rombohedral se presentan dos picos de máxima absorción; el primero se encuentra alrededor de los 0.22 nm⁻¹ para una longitud de onda de 50 nm, y el segundo también alrededor de los 0.22 nm⁻¹ para una longitud de onda de 150nm. A partir de este punto disminuye la capacidad de absorción hasta los 300nm (0.05nm⁻¹) manteniéndose en el espectro ultravioleta. Conforme aumenta la longitud de onda la capacidad de absorción se mantiene en 0.05nm⁻¹ casi de manera constante hasta el espectro infrarrojo.

Se observa también que el material es transparente, para ambas estructuras, antes de llegar al umbral de absorción a 50 nm.

Figura 28

Coefficiente de absorción para BiFeO₃: cúbica (rojo) y rombohedral (azul)



DISCUSIÓN

Los resultados de la investigación corroboran cabalmente la hipótesis general puesto que el método usado posibilita la determinación de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), basados en la Teoría Funcional de Densidad (DFT) para aplicaciones en celdas solares.

Los valores obtenidos del estudio de convergencia para las estructuras cúbica y rombohedral son bajos ($E_{\text{cut}}=60\text{Ry}$; puntos- $k=7\times 7\times 7$), en el sentido que nos permiten determinar los parámetros óptimos para los cálculos de propiedades del BiFeO_3 , garantizando precisión en los resultados a un costo computacional menor, puesto que, se limitan los datos a un número menor mucho mas fáciles de trabajar. Para la optimización de los parámetros de red se utilizaron dos métodos Gráfico y Vc-relax de donde se observó (Tabla 6), que el valor del parámetro de red que mejor se aproxima al valor teórico reportado por Kubel & Schmid, 1990 es con el método Vc-relax para la estructura rombohedral con parámetro de Hubbard $U=6\text{eV}$. Este resultado marca el primer indicio para suponer que los mejores resultados serán obtenidos para la estructura rombohedral y $U=6\text{eV}$. Cabe resaltar también, que resulta muy amigable el uso del método gráfico el cual no tuvo buena aplicación a nuestro material pero no significa que se comporte de la misma forma con otros materiales.

Como se mencionó líneas arriba, se confirma que para el cálculo de la Densidad total y parcial de estados, el resultado óptimo proviene de los cálculos realizados para la estructura rombohedral en cuyo sistema se observan las mayores contribuciones de los átomos respecto a la estructura cúbica,

confirmando de esta manera que el sistema más estable es la estructura rombohedral mediante el uso del parámetro de Hubbard igual a 6eV.

El valor del ancho de banda prohibida de la estructura cúbica es cero (PBE), el mismo que no se modifica al considerar el parámetro de Hubbard igual a 4eV (PBE+U), este resultado evidencia la naturaleza metálica del BiFeO_3 . En tanto que para la estructura rombohedral se aplicaron los pseudopotenciales PBE y PBE+U, con U igual a 4 y 6 eV. los valores de ancho de banda prohibida obtenidos fueron 0,2(PBE), 1,1(PBE+U1) y 1,9 (PBE+U2) eV, lo que evidencia que el BiFeO_3 se comporta como un semiconductor en estas condiciones en especial considerando U=6 eV.

La estructura de bandas obtenido permite confirmar que la BiFeO_3 en su estructura rombohedral es un semiconductor, el ancho de banda prohibida obtenido es de 1,9 eV., contrario a lo que ocurre con la estructura cúbica donde se evidencia la naturaleza metálica de esta estructura.

Para la propiedades ópticas existe correlación entre todas las propiedades estudiadas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) al revelarse una fuerte absorción a lo largo del espectro ultravioleta y en menor magnitud en el espectro visible y parte del infrarojo.

CONCLUSIONES

Los parámetros de convergencia determinados para la estructura cúbica evaluado con los pseudopotenciales PBE y LDA fue de 60 Ry para la energía de corte y una malla de puntos-k de $7 \times 7 \times 7$. En tanto que para la estructura rombohedral con los mismos pseudopotenciales, el valor de la energía de corte fue de 60 Ry y una malla de puntos-k de $6 \times 6 \times 6$. Estos valores garantizan precisión en los resultados a un costo computacional menor.

Los parámetros de red obtenidos, los cuales fueron utilizados para los cálculos de propiedades del BiFeO_3 , son: para la estructura cúbica de 3,800 Å (PBE), 3,805 Å (PBE +U1) y para la estructura rombohedral de 5,394 Å (PBE), 5,450 Å (PBE+U1) y 5,542 Å (PBE+U2). Concluyéndose de esta manera que la estructura más estable de la BiFeO_3 es la estructura rombohedral, con parámetro de red 5,542 Å y ancho de banda prohibida igual a 1,9 eV, acorde a lo informado por otros autores y confirman la validez del método utilizado.

El pseudopotencial PBE y PBE+U es adecuado para el estudio del material BiFeO_3 y sus propiedades entorno a la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) para la red cúbica y rombohedral, debido a su mejor aproximación en el cálculo del parámetro de red.

En términos de propiedades electrónicas, la densidad de estados electrónicos máxima de 3.6 eV y la densidad parcial de estados (PDOS) han confirmado la alta capacidad de transporte de carga de la ferrita de bismuto. Además, se ha demostrado que la estructura rombohedral es la más estable y

presenta un ancho de banda prohibida de 1.9 eV, lo que la hace adecuada para su uso como capa absorbente y material de barrera en celdas solares.

En cuanto a las propiedades ópticas, todas las propiedades estudiadas para la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) revelan una fuerte absorción a lo largo del espectro ultravioleta y en menor magnitud en el espectro visible y parte del infrarrojo. La función dieléctrica (parte imaginaria) indica una alta capacidad de absorción en el rango de longitud de onda visible, lo que se confirma con el JDOS y el coeficiente de absorción.

El índice de refracción (parte imaginaria) es importante para guiar la luz hacia la capa absorbente de la celda solar. Además, se ha demostrado que la ferrita de bismuto se comporta como un semiconductor en su estructura rombohedral, con un ancho de banda prohibida de 1.9 eV.

Estas propiedades ópticas y electrónicas hacen que la ferrita de bismuto sea adecuada para su uso como capa absorbente y material de barrera en celdas solares. Como capa absorbente, la ferrita de bismuto podría utilizarse en celdas solares de película delgada, que son más económicas y más fáciles de producir que las celdas solares convencionales. Además, como material de barrera, la ferrita de bismuto podría utilizarse para mejorar la eficiencia de las celdas solares, al reducir la pérdida de carga debido a la recombinación de electrones y huecos.

En resumen, la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) es un material prometedor para su uso en celdas solares debido a sus propiedades ópticas, estructurales y electrónicas.

RECOMENDACIONES

Los resultados del estudio de convergencia, propiedades estructurales, electrónicas y ópticas han demostrado la fiabilidad y precisión de los resultados obtenidos. Sin embargo, en las futuras investigaciones podrían centrarse en la optimización de la estructura y composición del material para mejorar aún más su eficiencia en celdas solares. Este estudio preliminar centra las bases para futuros estudios que permitan optimizar el material mediante el uso de distintos métodos o técnicas experimentales o de simulación, contribuyendo así al desarrollo de celdas solares más eficientes.

Para nuevos estudios, se recomienda también el uso de diferentes pseudopotenciales, como los híbridos, a fin tener mayor conocimiento sobre el comportamiento de la Ferrita de Bismuto.

Para la verificación de resultados, se recomienda también el uso nuevas interfaces, como Burai cuyo método gráfico es usado para representar el cálculo de propiedades de materiales entorno a DFT, alternativo al uso del programa Quantum Espresso cuya visualización es puramente textual.

REFERENCIAS

- IPCC, G. I. (2018). Informe especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. *National Geographic*.
- McMahan, A. K., Martin, R. M., & Satpathy, S. (1988). Calculated effective Hamiltonian for La_2CuO_4 and solution in the impurity Anderson approximation. *Physical Review B*, 38(10), 6650.
- A Requena, F. R. (1985). La Aproximación de born-oppenheimer. Murcia: *revistas.um.es.*, 48-74.
- A.V. Postnikov, St. Bartkowsky, M. Neumann, & R.A. Rupp. (1994). Electronic structure and valence-band spectra of FeBiO_3 . *Phys. Rev.*, Vol. 50, Num 20.
- Anderson, P. W. (1961). Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124(1), 41.
- Anisimov, V. et. al. (1997). Condensed Matter vol 9. *J. Phys*, 7359.
- Balázs, N. L. (1967). Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. *Phys. Rev.*, 156: 42-47.
- Bloch, P. (1994). Projector augmented-wave method. *Phy. Rev, B*, 50(24), 17953-17979.

- Born, M. O. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- Choi, T., Lee, S., Choi, Y., Kirykhin, V., & Cheong, S. (2009). Diodo ferroeléctrico conmutable y efecto fotovoltaico en BiFeO₃. *Science* 324(5923), 63-66.
- David, S. J. (2009). Density Funtional Theory: A Practical Introduction. Springer. ISBN: 978-0-470-37317-0.
- Elle Sagar, R. Mahesh, N. Pavan Kumar, & P. Venugopal Reddy. (2017). Investigacion of structural an multiferroic properties of three phases of BiFeO₃ using modified Becke Johnson potential technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. doi:10.1016/j.jpccs.2017.06.023
- Fedulov, S.A and Venevtsev, Yu.N. and Zhdanov, G.S. and Smazhevskaya, & E.G. and Rez, I.S. (1962). X-ray and electrical studies of the Pb Ti O₃ - Bi Fe O₃ system. *Kristallografiya*, Vol. 7, 77-83.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinaciones di alcune proprieta dell'atomo. *Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti Lincei. Serie IX. Matematica e Applicazioni*, v. 6, p. 602-607.
- Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical review*, 56(4), 340.

Gázquez, J., Galván, M., & Vela, A. (2013). ¿Qué es la química teórica? *Wayback Machine*.

González Vázquez, A. (2016). Modelación a partir de principios fundamentales de las perovskitas $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 . *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*. México, Chihuahua.

Gunn Lee, J. (2017). *Computational Materials Science. Second edition*, New York: CRC Press.

Gunnarsson, R. J. (Jul 1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61: 689-746.

Anisimov, V. I., & Gunnarsson, O. (1991). Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Physical Review B*, 43(10), 7570.

H. Linh, H. Mok. (2019). *Estudio teórico sobre las propiedades multiferroicas en heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ por primeros principios*. Ensenada, Baja California, México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.

Hafner, J. (2005). *Lecture Notes in Theoretical Solid State Physics*. Vienna: University of Vienna.

Hamann, D. S. (1979). Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20), 1494-1497.

- Hartree, D. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Cambridge University Press.*, v.24, n.1, p. 89-110.
- Von Barth, U., & Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136,864B.
- Solovyev, I. V., Dederichs, P. H., & Anisimov, V. I. (1994). Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. *Physical Review B*, 50(23), 16861.
- Kohn, W., & Sham, L. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, 1133A.
- Kittel, C. (1996). Introduction to Solid State Physics. eighth edition, Nueva York: Wiley. ISBN 0471142867B.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, Volume 140, A1133.
- Kubel, F., & Schmid, H. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallogr* 46(B), 698-702.

- Layek, S., & Verma, H. (2012). Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles Synthesized by a novel citrate combustion method. *Adv.Mat. Lett.* 3(6), 533-538.
- Korotin, M., Fujiwara, T., & Anisimov, V. (2000). Long-period orbital order with hole stripes in La 7/8 Sr 1/8 MnO 3. *Physical Review B*, 62(9), 5696.
- M.K.Yaakob, Taib, M., M.S.M. Deni, Amreesh Chandra, L. Lu, & M.Z.A. Yahya. (2013). First principle study on structural, elastic and electronic properties of cubic BiFeO₃. *SciVerse ScienceDirect*, S283-S286.
- Martin, L., Crane, S., Chu, Y., Holcomb, M., Gajek, M., Huijben, M., . . . Balke, N. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20., 434233.
- Martin, R. (2004). *Electronic Structura Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Illinois.
- Martínez Aguilar, E. (2014). Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de bismuto impurificado con Lantano. *Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.*, 101.
- Monkhorst, H., & Pack, J. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review*, 5188-5192.
- Nielsen, O., & M. Martin, R. (1985). Quantum-mechanical theory of stress and force, *Phys. Rev.*, B 32, 3780.

- Gunnarsson, O., Andersen, O. K., Jepsen, O., & Zaanen, J. (1989). Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe. *Physical Review B*, 39(3), 1708.
- Perdew J.P., Burke K., & Emzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. , Lett.*, 77, 3865-3868.
- Perdew, J. W. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. , B*, 45, 13244-13249 .
- Perdew, J., & Zunger, A. (1981). Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23: 5048-5079.
- Prasad, R. (2014). *Electronic Structure Materials*. New York: CRC Press.
- Quezada, M. M., Luna Mora, R. A., Ávila Castro, A., Villegas R, A., & Pino Ramos, V. H. (2012). *Principios de Estructura de la Materia*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ramos Alvarado, J. (2013). *Cálculo del parámetro de red del sistema AlZr-B2 en la estructura bcc utilizando el método fp-lapw*. Callao: Universidad Nacional del Callao.
- Richard, M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. . Cambridge University Press.

Safi, R., & Shokrollahi, H. (2012). Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Sol. St. Chem*, 40, 6-15.

San Fabián, E. (2019). *Química Cuántica y Espectroscopía*. Universidad de Alicante.

Sharma, Poorva and Kumar, Ashwini and Varshney, & Dinesh. (2015). Rare earth (La) and metal ion (Pb) substitution induced structural and multiferroic properties of bismuth ferrite. *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 4, 292-299.

Shockley, W., & Queisser, H. (1961). Detailed Balance Limit Of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of applied Physics*, vol 32, 11.

Sholl, D., & Steckel, J. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Copyright Jhon Wiley & Sons, Inc.

Slater, J. (1930). Note on hartree's method. *Physical Review*, v.35, p. 210-211.

Slater, J. (1930). Note on hartree's method. *Physical REview*, v. 35, p. 210-211.

Slater, J. C. (Feb 1951). "A Simplification of the Hartree-Fock Method" . *Phys. Rev.*, , vol. 81, pp. 385–390.

Slater, J. (Feb 1951). "A Cimplification of the Hartree-Fock Method". *Phys. Rev.*, Vol. 81, pp. 385-390.

- Sosnowska, I., Peterlin, T., & Steichele, E. (1982). Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *C. Solid state phys.*, 15, 4835-4846.
- Thomas, L.H. (1927). En C. P. Society, *Mathematical Proceedings* (págs. v. 23, n. 5, p. 542-548). Cambridge University Press.
- Tsuneda, T. (2014). *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer Japan.
- Uribe Suárez, C. A., & Hernández Ramos, R. (2014). Caracterización cuántica de materiales mediante la Teoría de la Funcional Densidad. *I+D Vol. 12*, 11-13.
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev.*, B, 41(11), 7892-7895.
- Velandia Caballero, O. J. (2018). *Estudio y desarrollo de celdas solares basadas en estructuras de silicio cristalino / silicio amorfo*. Tonantzintla, Puebla: INAOE.
- Verma, D. V. (2011). Efecto del dopaje del sitio A y del sitio B sobre las propiedades estructurales, térmicas y dieléctricas de las cerámicas BiFeO₃. *Revista de Aleaciones y Compuestos*, 8421-8426.
- Volt, D. (11 de junio de 2018). *Delta Volt*. Obtenido de <https://deltavolt.pe7energia-renovable/energia-solar/paneles-solares>

- Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- W. Kohn, A. D. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure J. *Phys. Chem*, 100(31), 12974-12980.
- Weht, R. O. (1995). *Aplicación de la teoría funcional de la densidad al cálculo de propiedades electrónicas de alta temperatura crítica*. Buenos Aires: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Yang, J., Li, X., Yang, Y., Zhang, Y., & Li, Y. (2011). Factor controlling pure-phase magnetic BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 9271-9277.
- Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on "Generalized gradient approximation made simple". *Physical Review Letters*, 80(4), 890.
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.

Tabla A1

Matriz de Consistencia de tesis: Determinación de Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO₃) vía Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para aplicaciones en celdas solares

Problema principal	Objetivo general	Hipótesis general	Variables indicadores ^e	Indicadores	Muestra	Diseño	Instrumento
¿Es posible determinar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del material ferroeléctrico Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃) mediante el uso de cálculos de primeros principios basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), porque el conocimiento de sus propiedades es fundamental para aplicaciones en celdas solares?	Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃) mediante cálculos de primeros principios.	Es posible estudiar las propiedades de la Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃) a partir de cálculos de primeros principios basados en la Teoría Funcional de Densidad (DFT) para determinar potenciales aplicaciones en celdas solares.	Variable independiente: Cálculos de primeros principios basado en la Teoría del Funcional de la Densidad.	Pseudopotenciales Funcionales de Correlación e Intercambio (LDA, PBE) Funcionales Híbridos Método de Hubbard	Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃)	Teórico	Software computacional: Quantum Espresso, Vesta, Xcrysden
	Objetivos Específicos: Determinar los parámetros de convergencia. Determinar los parámetros de la red Calcular las curvas de densidad de estados (DOS) Determinar la estructura de bandas. Determinar las propiedades ópticas.		Variable dependiente: Sistema Electrónico Fundamental (<i>Bulk</i>) de Ferrita de Bismuto	Parámetros de la red de la Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃). Densidades de estados y Estructura de bandas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃). Densidad conjunta de estado, índice de refracción, coeficiente de absorción y cálculo de la función dieléctrica de la Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃).			