

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Física de Materiales**

**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**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

H' Linh H' M'ök

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por

H' Linh H' Mök

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera
Director de tesis

Dra. Lourdes Mestres Vila

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones

Dr. Jordi Ribas Ariño



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

H' Linh H' Mök © 2019

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **H' Linh H' Mök** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

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

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Raymond Herrera
Director de tesis

Las propiedades multiferroicas del compuesto BiFeO_3 (BFO) han recibido gran atención durante décadas. Hasta la fecha, existen muchos estudios teóricos y experimentales detallados sobre la coexistencia en el BFO del ordenamiento ferroeléctrico (FE) que muestra una alta polarización espontánea con un ordenamiento antiferromagnético (AFM) que, bajo ciertas circunstancias, puede aparecer como ferromagnetismo (FM) débil. Sin embargo, en la literatura se encuentran pocos reportes sobre ordenamientos FM en el BFO los cuales se refieren a fenómenos en la interfaz de heteroestructuras y, aparentemente, ninguno sobre el BFO en bulto y/o película delgada con ordenamiento FM. Recientemente, se ha reportado un nuevo estado FM que coexiste con un ordenamiento FE a temperatura ambiente en películas delgadas de BFO (de grosor ≤ 50 nm) depositadas sobre sustratos de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ usando la técnica de erosión iónica (Ramirez-Camacho et al., 2017). Siguiendo este trabajo, estudiamos por primeros principios, las propiedades multiferroicas tanto en las partes como en el todo de heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (BFO/LSMO) enfocados en la explicación de las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas observadas. Para este fin, usamos diferentes celdas de construcción: una celda romboédrica de 40 átomos con simetría $R3c$ para el BiFeO_3 , mientras para el LSMO se empleó una celda de 120 átomos con simetría $R\bar{3}c$ conteniendo el número de iones de La^{3+} y Sr^{2+} requeridos por la estequiometría. En cada caso se estudian las propiedades estructurales, el enlace químico y la estructura electrónica, empleando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) conjuntamente con el potencial de Hubbard (U) y el uso de una combinación de diferentes representaciones como la densidad de estados, la estructura de bandas, la densidad electrónica, la función de localización de electrones y los orbitales moleculares. La polarización espontánea P_s se calculó usando la teoría moderna de la polarización. El trabajo de tesis demuestra que es posible el ordenamiento FM estable en el BFO coexistiendo con el ordenamiento FE, como consecuencia de un pequeño aumento de las distorsiones romboédricas, fuertemente asociado a un mayor grado de covalencia de los orbitales e_g de espín-arriba con los orbitales O-2p en los enlaces Fe-O. Con ello, el ordenamiento FM se establece mediante interacciones de intercambio indirecto como de super-intercambio y/o doble intercambio, las cuales son mediadas por los iones de oxígeno ubicados entre los iones de Fe. Los valores calculados de P_s son muy similares independientemente del orden magnético (AFM tipo G o FM), en buena correspondencia con los reportes experimentales. Para el LSMO se demuestra que la disposición ferromagnética del LSMO con los iones La^{3+} y Sr^{2+} distribuidos aleatoriamente es más estable que aquellos con una ocupación ordenada en el sitio A. Con la configuración aleatoria se favorece el mecanismo de doble-intercambio que se ve reforzado por el alto grado de covalencia en los enlaces Mn-O cerca del nivel de Fermi entre los orbitales espín-arriba Mn- e_g con los orbitales O-2p. Por último, se logró la simulación de las heteroestructuras BFO/LSMO con ordenamientos AFM y FM de la película de BFO. Para el caso FM se describe una asimetría de la distribución de los estados del tipo medio-metal sin la definición de un bandgap que describa el carácter FE, lo cual puede ser debido a que la simulación solo contempla unas pocas capas de BFO y con ello se impone la fuerte interacción en la interfaz con la superficie del LSMO.

Palabras clave: BiFeO_3 , $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, cálculos de primeros principios, DFT, ferromagnetismo, ferroelectricidad, multiferroicos.

Abstract of the thesis presented by H' Linh H' M'ök as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

Theoretical study on the multiferroic properties on BiFeO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ heterostructures by first principles

Abstract approved by:

Dr. Oscar Raymond Herrera
Thesis Director

The multiferroic properties of the BiFeO₃ (BFO) compound have received great attention for decades. To date, there are many detailed theoretical and experimental studies on the coexistence of ferroelectric ordering (FE) that show a high spontaneous polarization and antiferromagnetic (AFM) ordering in BFO which, under certain circumstances, can show up a weak-ferromagnetism (FM). However, there are only a few reports in the literature of FM ordering in BFO at the interface in heterostructures and, apparently, none on FM BFO bulk and/or thin film. Recently, a novel FM state coexisting with FE ordering at room temperature has been reported in BFO thin films (thickness ≤ 50 nm) on La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/SiO₂/Si(100) substrates grown by the sputtering technique (Ramirez-Camacho et al., 2017). Following this work, the multiferroic properties in both, the parts and the whole of BiFeO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (BFO/LSMO) heterostructures were studied by first principles, focusing on the explanation of the observed ferromagnetic and ferroelectric properties. For this purpose, different construction cells are used: a rhombohedral cell of 40 atoms with $R\bar{3}c$ symmetry for BiFeO₃, while for the LSMO a cell with 120 atoms with $R\bar{3}c$ symmetry containing the number of La³⁺ and Sr²⁺ ions required for stoichiometry is used. In each case, structural properties, chemical bond and electronic structure are studied, using the density functional theory (DFT) + Hubbard potential (U) formalism using a combination of different representations such as density of states, band structure, electron density, electron localization function and molecular orbital. The spontaneous polarization P_s is calculated using the modern theory of polarization. The thesis shows that stable FM ordering in FE BFO is possible. It is a consequence of a small increase of the rhombohedral distortions and is strongly associated to a higher degree of covalence of the *spin-up* Fe- e_g orbitals with the O-2p orbitals in the Fe-O bonds, and it is established by indirect exchange interactions such as superexchange and/or double exchange interactions which are mediated by the oxygen ions located between the Fe ions. The calculated P_s values are very similar independently of the magnetic ordering (AFM-G or FM), and are in good correspondence with those reported experimentally. For the LSMO, it is demonstrated that the ferromagnetic arrangement with the randomly distributed La³⁺ and Sr²⁺ ions is more stable than that with an ordered A-site occupation. The random configuration favors the double-exchange mechanism and is enhanced by the high degree of covalence in the Mn-O bonds near the Fermi level between the *spin-up* Mn- e_g orbitals and the O-2p orbitals. Finally, the simulation of the BFO/LSMO heterostructures with AFM and FM orderings of the BFO film was achieved. For the FM case, an asymmetric distribution of the half-metal type states without a bandgap that explains the FE character is described. It could be due to the fact that the simulation only contemplates a few BFO layers and thus, the strong interaction at the interface with the surface of the LSMO dominates.

Keywords: BiFeO₃, La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃, BiFeO₃/ La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ heterostructures, first-principles calculations, DFT, ferromagnetism, ferroelectricity, multiferroic.

Dedicatoria

A mi amado papá Y'Hùng Hmők
(Con mucho cariño dedico esta tesis a mi amado padre)

A mi amada mamá Ngô Thị Lý
(Un sueño grande se ha cumplido)

A mis queridos hermanos
(La distancia nunca nos separará, siempre estaremos juntos)

A mi querido Espiridión Martínez Aguilar
(Estos últimos años eres la fuerza en mi vida)

Bố mẹ yêu quý!

Ngày bố mất, con đã tự hứa với bản thân là sẽ học đến bậc học cao nhất để thực hiện mong ước còn dang dở của bố mẹ và ngay lúc này đây con đã chính thức hoàn thành lời hứa của mình. Hôm nay, con dành tặng cho bố mẹ luận án tiến sĩ khoa học của con như một món quà tinh thần. Con cảm ơn bố mẹ vì những điều tốt đẹp mà bố mẹ đã dành cho con. Con yêu bố mẹ rất nhiều.

Có lẽ điều tuyệt vời hơn hết mà con cảm nhận được trong thời gian con học và làm việc ở chương trình đại học, thạc sĩ và tiến sĩ khoa học chính là được làm những điều mình thích và luôn may mắn gặp được những người bạn chân thành, những người luôn bên cạnh yêu thương và giúp đỡ con ở những đất nước mà con từng đặt chân đến.

con gái của bố mẹ

Agradecimientos

De manera muy especial quiero agradecer:

Al CoNaCyT por el apoyo económico brindando durante mis estudios de doctorado, bajo el número de registro de beca 290784.

A la institución del CICESE por otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A los proyectos de PAPIIT-DGAPA-UNAM IN110315, IN107918 y IN105317.

A los proyectos de Supercomputo LANCAD-UNAM-DGTIC-351 de Miztli y de ABACUS I del Laboratorio de Matemática Aplicada y Cómputo de Alto Rendimiento del Departamento de Matemáticas del CINVESTAV-IPN a través del Proyecto CONACYT-EDOMEX-2011-C01-165873. Al Dr. Sergio Andrés por su apoyo con su proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-286 de Miztli. Al Dr. J. L. Sánchez Llamazares por su apoyo con recursos de supercomputo del Centro Nacional de Supercomputo (CNS) y del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPCyT.

A mi director de tesis, el profesor Dr. Oscar Raymond Herrera, por su invaluable orientación y la ayuda académica y científica que me permitió un buen aprovechamiento en el trabajo realizado, así como también el haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante los momentos más difíciles en el desarrollo de la tesis y hasta el final de la misma.

A todos aquellos que me han ayudado con la revisión y me otorgaron valiosos comentarios para la tesis, al: Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, Dr. Espiridión Martínez Aguilar, Dr. Juan Emilio Fuentes Betancourt, Dra. María Guadalupe Moreno Armenta, Dr. Jordi Ribas Ariño y Dr. Donald Homero Galván Martínez.

A todo el personal administrativo del CICESE y UNAM quienes siempre, con una gran amabilidad, respondieron a toda duda que surgió durante mi doctorado. Particularmente agradezco a M. en C. Dolores Sarracino, María Citlali Romero Manzano, L. C. E. Norma Alicia Fuentes Domínguez, Lic. Ruth Eaton Montaña, M. en Ed. Laura Rebeca Pineda Meléndez, Dr. Álvaro Armenta Ramade, Laura Rosales Vasquez Adriana, Laura Osuna Alatorre.

Al Dr. Leonel Cota y a la Dra. Laura Viana Castrillón, por los consejos y paciencia que me regalaron en esos breves pero valiosos momentos en que charlamos de mis dificultades.

A Aldo Rodriguez Guerrero y Pedro Casillas por el soporte técnico.

A la Dra. Lourdes Mestres Vila y al Dr. Jordi Ribas Ariño por su apoyo en el conocimiento académico, también a Elena y Neus por su amable y buena compañía durante mi estancia en la universidad de Barcelona.

A Jenny Bermúdez Gilces por su valiosa amistad y compañía, mis mejores recuerdos en Barcelona son gracias a ti.

A Elizabeth Avilés por su ayuda con la revisión y corrección del formato de tesis.

A mis amigos y compañeros de estudio y a todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron durante esta travesía y que me alentaron en la realización plena de este trabajo.

A mi querido Dr. Espiridión Martínez Aguilar que en todo este tiempo ha sido mi mejor amigo y mi compañero del trabajo, muchas gracias por todo el amor, comprensión, confianza y especialmente su contribución científica para enriquecer este trabajo de investigación.

A mi amado papá Y'Hùng Hmők que aunque físicamente no está conmigo, siempre estará en mi pensamiento y mi corazón, por haberme enseñando tantas cosas pero sobre todo por sus consejos, perseverancia, humildad y gran pasión por el aprendizaje. (Cảm ơn người cha yêu quý của tôi Y'Hùng Hmők, người mặc dù không còn ở bên cạnh tôi nhưng sẽ luôn ở trong tâm trí và trái tim tôi, vì đã dạy tôi rất nhiều điều về cuộc sống nhưng trên hết là những lời khuyên, sự kiên trì, khiêm tốn và niềm đam mê học hỏi. Bố kính nhớ! bố hãy yên nghỉ nhé, con lúc nào cũng thương nhớ về bố.)

Y el mayor agradecimiento lo quiero expresar a mi amada mamá Ngô Thị Lý y a mis hermanos Y'Hoàng Hmők, H'Trang Hmők y Y'Hiền Hmők, quienes me han apoyado incondicionalmente con dedicación y mucho cariño, pese a la distancia que nos separa. (Và lời cảm ơn lớn nhất mà tôi muốn gửi đến là người mẹ yêu dấu của mình Ngô Thị Lý và các anh em của tôi Y'Hoàng Hmők, H'Trang Hmők và Y'Hiền H'mők, người đã ủng hộ tôi vô điều kiện với rất nhiều tình yêu thương, bất chấp khoảng cách gần cách chúng tôi.)

***Son muchas las personas que me han apoyado y ayudado a lo largo de todo este tiempo. A todos ellos
¡Gracias!***

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xiii
 Capítulo 1. Introducción	
1.1 Materiales Multiferroicos.....	1
1.2 Revisión bibliográfica.....	4
1.3 Hipótesis.....	9
1.4 Objetivos.....	9
1.4.1 Objetivos generales.....	9
1.4.2 Objetivos específicos.....	10
 Capítulo 2. Materiales y métodos	
2.1 Ferroelectricidad.....	11
2.2 Magnetismo.....	12
2.2.1 Antiferromagnetismo.....	12
2.2.2 Ferromagnetismo.....	14
2.3 Teoría del funcional de la densidad.....	16
2.3.1 Solución de la ecuación de Schrödinger.....	16
2.3.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.....	18
2.3.3 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	18
2.3.4 Aproximación del gradiente generalizado (GGA).....	20
2.3.5 Tratamiento de la correlación electrónica fuerte.....	22
2.3.6 Espacio recíproco, los puntos k, y la energía de corte.....	23
2.3.6.1 Espacio recíproco y los puntos-k.....	23
2.3.6.2 Energía de corte.....	25
2.3.7 Pseudopotenciales y método del proyector de ondas aumentadas (PAW).....	26
2.3.7.1 Método del proyector de ondas aumentadas.....	27
2.3.7.2 Pseudopotenciales.....	29
2.4 Teoría moderna de la polarización.....	31
2.5 Prueba de convergencia para el compuesto BiFeO ₃	34
 Capítulo 3. Estudio del compuesto BiFeO₃ en bulto	
3.1 Detalles computacionales.....	39
3.2 Resultados y discusión.....	40
3.3 Conclusiones parciales.....	53

Capítulo 4. Estudio del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en bulto

4.1 Introducción.....	54
4.2 Detalles computacionales.....	57
4.3 Resultados y discusión.....	58
4.4 Conclusiones parciales.....	68

Capítulo 5. Estudio de la heteroestructura $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

5.1 Detalles computacionales.....	69
5.2 Resultados y discusión.....	70
5.3 Conclusiones parciales.....	83

Capítulo 6. Conclusiones

6.1 Recomendaciones.....	86
--------------------------	----

Literatura citada.....	87
-------------------------------	-----------

Anexos.....	94
--------------------	-----------

Lista de figuras

Figura	Página
1 Integración de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, así como su interacción en los materiales multiferroicos. Los mejores multiferroicos no sólo ofrecen una excelente polarización ferroeléctrica y magnetización ferromagnética (histéresis de polarización por campo eléctrico e histéresis de magnetización por campo magnético), sino que también exhiben histéresis de polarización por campo magnético y/o histéresis de magnetización por campo eléctrico de alta calidad. (Wang et al., 2009).....	2
2 La relación entre los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos. Los ferromagnéticos (ferroeléctricos) forman un subconjunto de materiales magnetizables (polarizables). La región rayada horizontalmente representa materiales que son multiferroicos. El acoplamiento magnetoeléctrico (la región rayada vertical) es un fenómeno independiente que puede, aunque no necesariamente, surgir en cualquiera de los materiales que son polarizables y magnetizables. (Eerenstein et al., 2006).....	3
3 Análisis histórico de las publicaciones por año empleando la palabra clave “multiferroic”; de acuerdo a la información de la página Web of Science. (http://apps.webofknowledge.com).	4
4 Los cuatro grados de ordenamiento multiferroico. a – d , la polarización eléctrica <i>P</i> y la magnetización <i>M</i> pueden asumir cuatro estados no colineales en un cristal multiferroico. En este esquema con magnitudes arbitrarias, las direcciones están en el espacio real. Para algunos materiales, las magnetizaciones y las polarizaciones están altamente correlacionadas, de modo que solo los pares a y d o alternativamente b y c son fácilmente accesibles. (Scott, 2007).....	5
5 Celda hexagonal del compuesto BiFeO ₃	8
6 Relación entre las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas basada en la simetría de los cristales. (Yuhuan, 1991).	12
7 Cuatro tipos de ordenamiento antiferromagnético que pueden ocurrir cuando los iones magnéticos se ubican en redes cúbicas simples. Los dos estados de magnetización posibles son marcados con + y -. (Blundell, 2007).	13
8 Súper-intercambio en un óxido magnético. Las flechas muestran los espines de los cuatro electrones y cómo se distribuyen sobre los iones del metal de transición (M) y el oxígeno (O). Se supone que M tiene un único electrón no apareado, lo que lo hace magnético. Si los momentos en los iones del metal de transición se acoplan de forma antiferromagnética ((a), (b), (c)), el estado fundamental es (a) y esto puede mezclarse con la configuración excitada como (b) y (c). De este modo, los electrones magnéticos se pueden deslocalizar sobre M-O-M, disminuyendo así la energía cinética. Si los momentos en los iones M se acoplan ferromagnéticamente ((d), (e), (f)), el estado fundamental (d) no se puede mezclar con configuraciones excitadas como (e) y (f) porque el principio de exclusión de Pauli impide estas configuraciones. La configuración ferromagnética por lo tanto cuesta más energía (se necesitan procesos que cambien el espín durante la transición para que los electrones puedan desplazarse por el sólido). (Coey, 2009; Blundell, 2007).....	14

9	Mecanismo de doble-intercambio en manganitas de valencia mixta. Dos electrones se transfieren simultáneamente, uno desde un anión O^{2-} al centro de Mn^{4+} y otro desde un centro Mn^{3+} al anión O^{2-} . El electrón transferido que se origina en el Mn^{3+} reemplaza al que está localizado en el anión O^{2-} , tal que sus espines son idénticos de acuerdo con el principio de Pauli. Para el estado de base, los espines de todos los electrones sin aparear en los centros metálicos se alinearán paralelos al espín de los electrones transferidos de acuerdo con las reglas de Hund. (Bechlars et al., 2010).....	15
10	Celda unitaria convencional donde se consideran esferas de muffin-tin no traslapadas...	27
11	Ilustración esquemática del comportamiento del pseudopotencial y la pseudofunción de onda comparada con el potencial y la función de onda reales. r_c es el radio de corte.	30
12	Ilustración que muestra cómo la zona Brillouin en una dimensión (izquierda) se puede mapear en un círculo (derecha), en vista del hecho de que los vectores de onda $k = 0$ y $k = 2\pi/a$ etiquetan los mismos estados. (Resta y Vanderbilt, 2007).....	33
13	Disposición de la zona de Brillouin para el cálculo de la componente de $\mathbf{P}$ a lo largo de la dirección $\mathbf{k}_H$ (Resta y Vanderbilt, 2007).....	34
14	Celda unidad del BFO correspondiente al sistema (a) hexagonal y (b) romboédrico.....	35
15	Diferencia de energía del sistema en función de E_{cut} con diferentes pseudopotenciales: (a) LDA-uspp, (b) PBEsol-uspp, (c) PBE-uspp y (d) PBE-paw.....	36
16	Dependencia de la energía del sistema BFO romboédrico con la variación de las mallas k para diferentes pseudopotenciales.....	36
17	Celdas del BFO: (a) hexagonal, (b) celda de construcción (CC) y (c) romboédrica contenida en CC. (d) átomos de Bi y octaedros de FeO_6 en la dirección $[111]$, (e) el ángulo de rotación ϕ con respecto a la dirección $[111]$, y (f) ángulos de inclinación de los octaedros (ω) y ángulos de enlace Fe-O-Fe (ϑ) con respecto a direcciones paralelas a b_{cc} y c_{cc}	41
18	Celda de construcción del BFO con ordenamiento: (a) AFM-G y (b) FM.....	42
19	Densidad de estados electrónicos TDOS y PDOS seleccionadas de las configuraciones (a) BFO-AFM (c) BFO-FM. PDOS de los orbitales moleculares t_{2g} , e_g , $4s$ y $4p$ de los iones de Fe para (b) BFO-AFM y (d) BFO-FM.....	45
20	Estructuras de bandas de estados espín-arriba y espín-abajo de las configuraciones (a) BFO-AFM y (b) BFO-FM.	47
21	(a) Densidad de electrones y (b) ELF proyectadas en el plano $(\bar{1}01)_{cc}$ para el caso AFM-G.....	49
22	(a) Densidad electrónica y (b) ELF proyectadas en el plano $(\bar{1}01)_{cc}$ para el caso de FM.....	50
23	Las imágenes de los orbitales moleculares (OM) correspondientes al nivel de Fermi, proyectados en el plano $(\bar{1}01)_{cc}$ de las celdas (a) AFM-G y (b) FM.	50

24	Estructura del LSMO. (a) celda unitaria hexagonal correspondiente al grupo espacial $R\bar{3}c$. (b) Celda de construcción romboédrica de 40 átomos (CC40). Superceldas de construcción de 120 átomos con distribución (c) aleatoria (CC _{ale}) y (d) ordenada (CC _{ord}) de los iones de La y Sr.....	56
25	Estructura de bandas y las TDOS (al centro) de los estados espín-arriba y espín-abajo para las superceldas (a) CC _{ale} y (b) CC _{ord}	62
26	TDOS y algunas PDOS seleccionadas para las superceldas a) CC _{ale} y b) CC _{ord}	63
27	PDOS seleccionados de los estados señalados para las superceldas de (a) CC _{ale} y (b) CC _{ord} . O _x , O _y y O _z son los oxígenos del octaedro del ion Mn ²⁺ que están muy cercanos a los ejes X, Y, y Z, respectivamente.....	64
28	PDOS de los estados e_g y t_{2g} de los iones Mn ₁ , Mn ₂ , Mn ₃ , Mn ₄ , Mn ₅ y Mn ₆ para las superceldas (a) CC _{ale} y (c) CC _{ord} . Los gráficos PDOS (b) y (d) corresponden a un acercamiento de los gráficos (a) y (c) en el intervalo de -3 eV a 2 eV para las superceldas CC _{ale} y CC _{ord} , respectivamente.	66
29	(a) Densidad electrónica y (b) ELF proyectado en los planos (100) _{CC} y (12 0 0) _{CC} para la supercelda CC _{ale}	67
30	Estructura del BFO. (a) Celda hexagonal correspondiente al grupo espacial $R3c$. (b) Celda de construcción (CC). OC es la orientación de crecimiento.....	71
31	Estructura del LSMO. (a) Celda unitaria hexagonal correspondiente al grupo espacial $R\bar{3}c$. (b) Celda de construcción romboédrica de 40 átomos (CC40) y (c) superceldas de construcción de 120 átomos con distribución aleatoria de los iones La ³⁺ y Sr ²⁺ en la ocupación del sitio A. OC es la orientación de crecimiento.	71
32	Resultado estructural después de la relajación de las heteroestructuras (a) BiFeO ₃ ($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y (b) BiFeO ₃ ($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) construidas con 336 átomos.....	73
33	El ángulo de inclinación octaédrica FeO ₆ (ω) y el ángulo de enlace Fe-O-Fe (θ) en la supercelda del BFO de las heteroestructuras. Los átomos de Bi se han omitido para mayor claridad.	75
34	La función TDOS para las heteroestructuras (a) BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y (b) BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM). La energía de Fermi (E_F) se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.	76
35	PDOS de: (a) las capas de Fe y O y (b) las capas de Bi y O del BFO, (c) las capas de Fe, O y Mn en la interfaz y (d) aquellas seleccionadas de los estados P_x , P_y y P_z del O y los orbitales t_{2g} , e_g del Fe y Mn en la interfaz del caso $R3c$ -AFM. La energía de Fermi se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.	77
36	PDOS de: (a) las capas de Fe y O y (b) las capas de Bi y O del BFO, (c) las capas de Fe, O y Mn en la interfaz y (d) aquellas seleccionadas de los estados P_x , P_y y P_z del O y los orbitales t_{2g} , e_g del Fe y Mn en la interfaz del caso $R3c$ -FM. La energía de Fermi se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.	79

37	Estructura de las heteroestructuras a) $\text{BFO}(R3c\text{-AFM})/\text{LSMO}(\bar{R}\bar{3}c\text{-FM})$ y b) $\text{BFO}(R3c\text{-FM})/\text{LSMO}(\bar{R}\bar{3}c\text{-FM})$ después de la relajación. La línea describe el plano sobre el que se proyectan las funciones DE, ELF y OM en las Figuras 39 y 40.....	81
38	Proyección de la función (a) DE y (b) ELF de la heteroestructura $\text{BFO}(R3c\text{-AFM})/\text{LSMO}(\bar{R}\bar{3}c\text{-FM})$	82
39	Proyección de la función (a) DE y (b) ELF de la heteroestructura $\text{BFO}(R3c\text{-FM})/\text{LSMO}(\bar{R}\bar{3}c\text{-FM})$	83
40	(a) Celda unitaria del BiFeO_3 en fase paraeléctrica-cúbica- $Pm\bar{3}m$. (b) Celda de construcción (CC) usada para el cálculo de la polarización espontánea.....	99

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Lista de compuestos multiferroicos donde no se tienen en cuenta aquellos multiferroicos inducidos por ordenamientos de espín en espiral. (Wang et al., 2009)...	7
2 Valores óptimos finales de E_{cut} y la malla de puntos-k para diferentes pseudopotenciales.	37
3 Valores del momento magnético del ion de Fe y valores de la energía del gap directo e indirecto en función de potencial Hubbard U, para los pseudopotenciales LDA-uspp, PBE-uspp, PBEsol-uspp y PBE-paw.	37
4 Parámetros de red y distancias interatómicas (en Å), y valores promedios del ángulo θ de los enlaces Fe-O-Fe, del ángulo de inclinación ω y del ángulo de rotación φ de los octaedros FeO6 para las celdas de construcción relajadas con ordenamientos AFM y FM en comparación con aquellos parámetros calculados de los valores experimentales reportados para películas delgadas de BFO. (Ramírez-Camacho et al., 2017).....	44
5 Valores cerca del nivel de Fermi de las PDOS seleccionadas para los ordenamientos AFM-G y FM.....	46
6 Momentos magnéticos (μ_B) de los iones Bi^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} para la celda CC con ordenamientos AFM-G y FM.	48
7 Valores de las polarizaciones iónica P_{ion} , electrónica P_{el} , y espontánea P_s (en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) por celda unitaria, calculados a largo de [111] para los casos AFM-G y FM usando el formalismo de la teoría moderna de polarización. P_s se calcula usando la ecuación 41 empleando la celda paraeléctrica-cúbica- $Pm\bar{3}m$ como referencia.....	52
8 Valores del bandgap para los estados espín-abajo, los momentos magnéticos de los iones de Mn y las energías de los valores máximo de la DOS para los estados Mn- t_{2g} obtenidos para diferentes valores de U_{Mn}	58
9 Resultados de la relajación estructural para las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord}	60
10 Valores de los momentos magnéticos de cada ión de Mn etiquetado y el valor promedio de los momentos magnéticos de todos los átomos (en unidades de μ_B) obtenidos para las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord}	61

11	Valores del bandgap de los estados espín-abajo para las superceldas CC_{ale} y CC_{ord}	65
12	Parámetros estructurales y simetrías establecidas para los cálculos de las heteroestructuras de $BiFeO_3/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	72
13	Parámetros de red, promedio de las distancias interatómicas Fe-O, valores del ángulo θ de los enlaces Fe-O-Fe y del ángulo de inclinación ω del octaedro FeO_6 para las celdas de BFO relajadas con ordenamientos AFM-G y FM sobre el substrato LSMO....	75
14	Valores calculados de los momentos magnéticos de los iones de La, Sr, Mn, Bi, Fe y O para diferentes capas de BFO/LSMO en comparación con el BFO y LSMO en bulto....	81
15	Parámetros técnicos usados para el cálculo sobre el compuesto $BiFeO_3$ en bulto.....	96
16	Valores de la energía total, la magnetización total, la magnetización absoluta y los momentos magnéticos (en μ_B) en las coordenadas (x, y, z) de los iones de Bi^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} para el ordenamiento FM usando el modelo de disposición colineal y el modelo no-colineal conjuntamente con las correlaciones del acoplamiento de espín-orbital (AEO). Estos resultados se obtuvieron empleando el método de la aproximación del campo auto-consistente. Del análisis comparativo, los efectos del AEO pueden ser ignorados.	98

Capítulo 1. Introducción

Debido a la demanda creciente y cada vez más exigente de la sociedad, la ciencia de los materiales enfrenta el reto de desarrollar dispositivos cada vez más pequeños y lograr la multifuncionalidad de sus propiedades en un mismo dispositivo.

Generalmente se considera que un material es funcional si posee una propiedad física que se puede utilizar en varias aplicaciones. Una cantidad considerable de investigaciones se centra actualmente en los materiales multifuncionales en los que varias propiedades físicas podrían potencialmente ser utilizadas simultáneamente. Una cuestión clave para el desarrollo y el entendimiento futuro de materiales multifuncionales hace referencia al acoplamiento mutuo entre las propiedades, los mecanismos físicos implicados y si pueden utilizarse en aplicaciones específicas.

Un caso particular de materiales multifuncionales son los multiferroicos, que se han convertido en una gran parte de las principales líneas de investigación en la ciencia de los materiales. Actualmente, estos materiales han despertado cada vez mayor interés en la comunidad científica y tecnológica. Las aplicaciones más importantes se encuentran en el diseño y desarrollo actual de modernos dispositivos, sistemas y máquinas para las industrias de la electrónica, las comunicaciones, el transporte y la medicina, entre otras.

1.1 Materiales Multiferroicos

Dentro del conjunto de los multifuncionales, se encuentran los materiales multiferroicos (MM), donde coexisten dos o tres de los ordenamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad, ya sea en compuestos de una sola fase o de varias fases cristalinas. (Schmid, 1994) Lo *ferroico* indica que la propiedad física que caracteriza al material dado, presenta la cualidad de la memoria como es el caso de la ferroelectricidad, el ferromagnetismo, o la ferroelasticidad. El prefijo *multi* significa que al menos dos de estos ordenamientos coexisten en la misma estructura cristalina o están presentes en cada una de las fases que conforman el compuesto.

Entre los MM multifuncionales, los ferroelectromagnéticos son de gran interés para la industria moderna actual. Estos materiales ferroelectromagnéticos se presentan en dos modalidades: (i) los compuestos

monofásicos, caracterizados por la presencia simultánea en sus estructuras cristalinas del ordenamiento ferroeléctrico con alguno de los ordenamientos magnéticos como el ferromagnético y el antiferromagnético; (ii) los compuestos bifásicos conformados por fases separadas, en particular una ferroeléctrica y la otra ferromagnética.

Una propiedad importante de la multifuncionalidad de los MM ferroelectromagnéticos es la magnetoelectricidad, la cual describe el acoplamiento entre el ordenamiento eléctrico y el magnético mediante el cual el estado magnético (eléctrico) varía con un campo eléctrico (magnético) externo aplicado o mediante un cambio en el ordenamiento eléctrico (magnético). Un caso de particular importancia es el compuesto multiferroico magnetoelectrónico donde coexiste simultáneamente el ferromagnetismo y la ferroelectricidad y como ilustra la Figura 1, su polarización (magnetización) espontánea varía con el campo magnético (eléctrico) externo aplicado. (Wang et al., 2009) Con tales materiales se pueden fabricar memorias de 4 u 8 estados que aprovechan las combinaciones de escritura y lectura a través del control de los ordenamientos ferroeléctricos y ferromagnéticos, crear junturas túnel con barreras multiferroicas para filtro de espín, desarrollo de transistores de efecto de campo (eléctricos y/o magnéticos) de nueva generación, entre otros. (Gajek et. al., 2007; Scott, 2012)

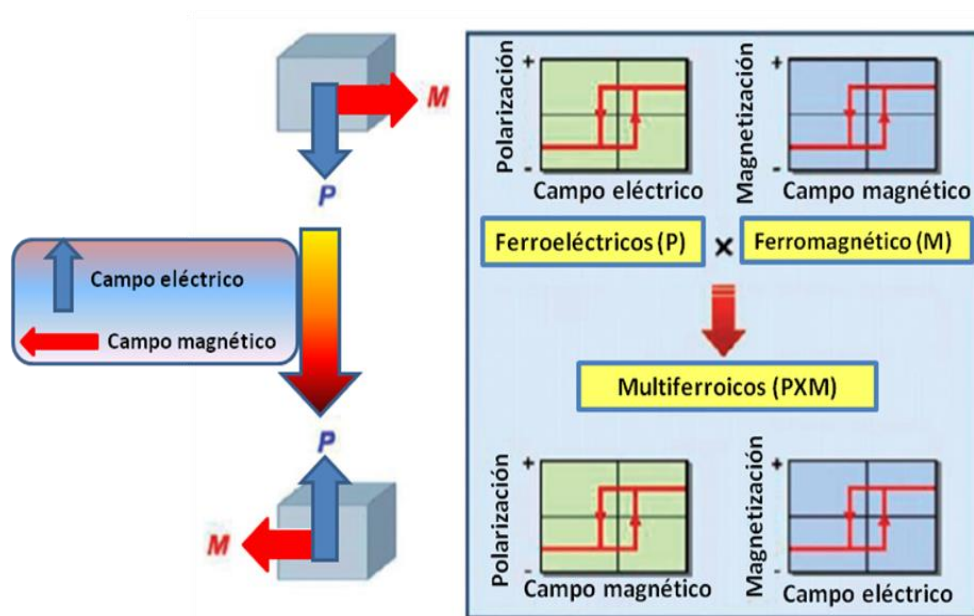


Figura 1. Integración de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, así como su interacción en los materiales multiferroicos. Los mejores multiferroicos no sólo ofrecen una excelente polarización ferroeléctrica y magnetización ferromagnética (histéresis de polarización por campo eléctrico e histéresis de magnetización por campo magnético), sino que también exhiben histéresis de polarización por campo magnético y/o histéresis de magnetización por campo eléctrico de alta calidad. (Wang et al., 2009)

La Figura 2 muestra el diagrama sobre la relación entre los conjuntos de los materiales multiferroicos y magnetoelectricos, dentro de la clase más amplia de materiales que son susceptibles a polarizarse o magnetizarse bajo campos eléctricos o magnéticos. La Figura 2 muestra que no todos los multiferroicos presentan acoplamiento magnetoelectrico y que no todos los materiales que presentan acoplamiento magnetoelectrico son multiferroicos. Sin embargo, se cree que los mayores acoplamientos magnetoelectricos se encuentran entre los materiales multiferroicos. La naturaleza del acoplamiento en materiales multiferroicos y magnetoelectricos aún no se entiende completamente y ha atraído mucho interés en los últimos años, desde la perspectiva académica fundamental. (Eerenstein et al., 2006)

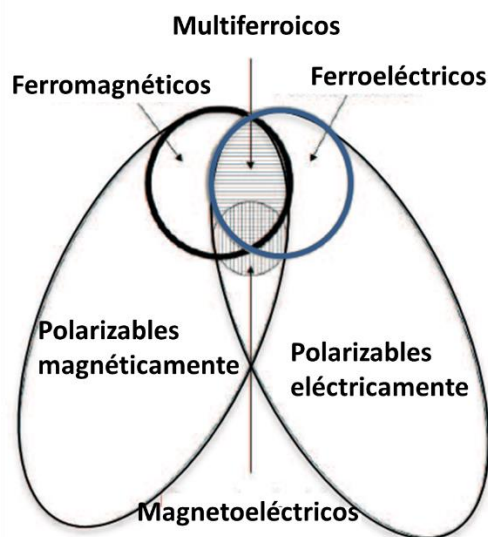


Figura 2. La relación entre los materiales multiferroicos y magnetoelectricos. Los ferromagnéticos (ferroelectricos) forman un subconjunto de materiales magnetizables (polarizables). La región rayada horizontalmente representa materiales que son multiferroicos. El acoplamiento magnetoelectrico (la región rayada vertical) es un fenómeno independiente que puede, aunque no necesariamente, surgir en cualquiera de los materiales que son polarizables y magnetizables. (Eerenstein et al., 2006)

Realizando un análisis histórico de las publicaciones efectuadas en el tema de los materiales multiferroicos con el buscador de *Web of Science* (<http://apps.webofknowledge.com>), se encontró un incremento elevado en el número de publicaciones durante los últimos años en materiales multiferroicos como se puede apreciar en la **Figura 3**. Específicamente, se han publicado hasta enero del 2019, 8888 artículos sobre multiferroicos los cuales cuentan con 45 626 citas.

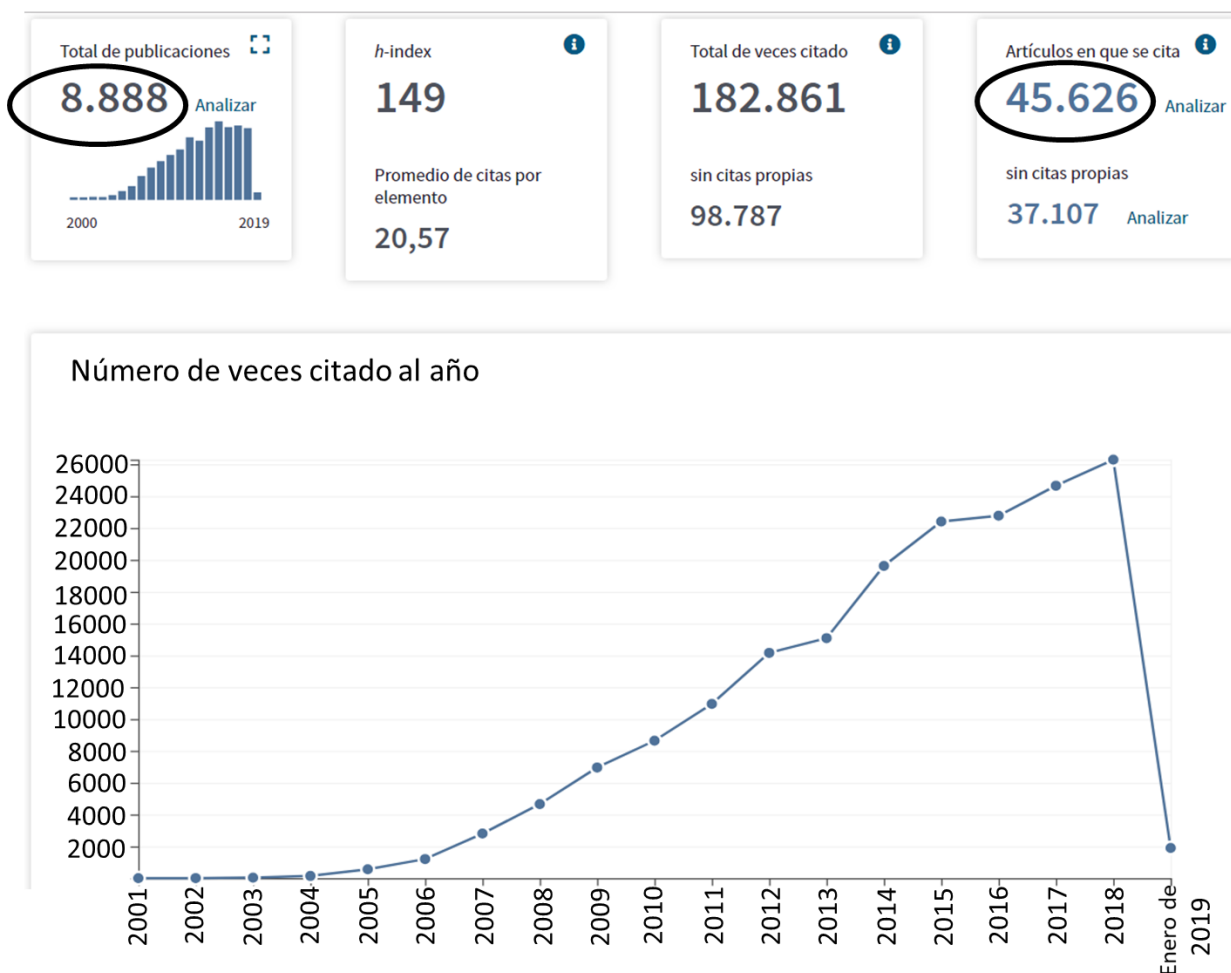


Figura 3. Análisis histórico de las publicaciones por año empleando la palabra clave “multiferroic”; de acuerdo a la información de la página Web of Science (<http://apps.webofknowledge.com>).

1.2 Revisión bibliográfica

En 1888, Röntgen observó que un cuerpo dieléctrico en movimiento colocado en un campo eléctrico se magnetizaba, lo que fue seguido por la observación del efecto inverso: la generación de la polarización de un dieléctrico moviéndose en un campo magnético. Ambos, sin embargo, no son efectos intrínsecos de la materia. En 1894, al considerar la simetría del cristal, Curie predijo la posibilidad de un efecto magnetoeléctrico intrínseco en algunos cristales. Posteriormente, Debye acuñó este tipo de efecto como un efecto magnetoeléctrico. La primera observación exitosa del efecto magnetoeléctrico se realizó en el compuesto Cr_2O_3 , con un coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico de 4.13 ps/m. Hasta ahora, más

de 100 compuestos que muestran el efecto magnetoelectrico, se han descubierto o sintetizado. (Wang et al., 2009)

Los materiales multiferroicos magnetoelectricos (MMM) fueron estudiados ampliamente por Hans Schmid en Ginebra desde 1970 hasta 1990 (Schmid, 1994) con boracitas de níquel-iodo como material paradigma. Un objetivo principal era proporcionar un elemento de memoria que tuviese más de dos estados utilizados por el álgebra de Boole. Una lógica de cuatro estados (Figura 4), o mejor aún, la lógica octal, permitiría un aumento exponencial de la capacidad informática. Desafortunadamente las boracitas sólo funcionan a temperaturas muy bajas y generalmente crecen en forma de aguja. Su estudio nunca se extendió a películas delgadas y nunca se comercializó. (Scott, 2007)

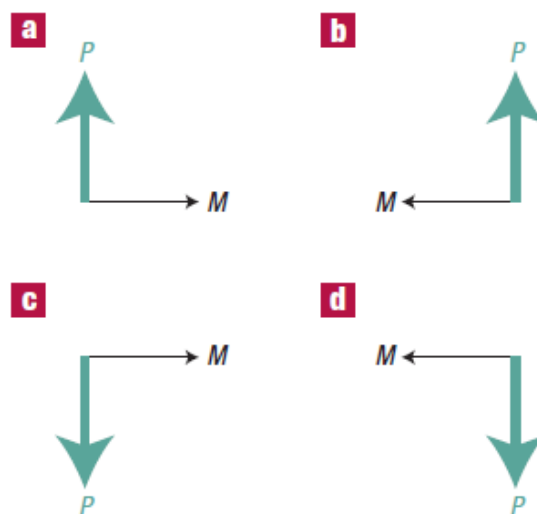


Figura 4. Los cuatro grados de ordenamiento multiferroico. **a – d**, la polarización eléctrica P y la magnetización M pueden asumir cuatro estados no colineales en un cristal multiferroico. En este esquema con magnitudes arbitrarias, las direcciones están en el espacio real. Para algunos materiales, las magnetizaciones y las polarizaciones están altamente correlacionadas, de modo que solo los pares **a** y **d** o alternativamente **b** y **c** son fácilmente accesibles. (Scott, 2007)

En los MMM bifásicos donde se combina la ferroelectricidad y el ferromagnetismo mediante fases separadas, y en los que las propiedades observadas no se corresponden con la de las partes por separado, destacan entre otros, los compuestos en base a ferritas de Co, Cu y Ni donde se emplea al BaTiO_3 (BTO) como fase ferroeléctrica: $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (BTO-CFO), $\text{BaTiO}_3\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ y $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ (BTO-NFO). Otro grupo de MMM bifásicos utilizan al material ferroeléctrico $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) como el compuesto PZT-CFO. Respecto a estos últimos, resulta novedoso y de gran interés tecnológico la obtención de

ferroelectromagnéticos nanoestructurados como los resultados reportados para el compuesto BTO-CFO, donde mediante el auto-ensamblado, nanopilares de CFO crecen embebidos en una matriz ferroeléctrica de BTO (Evans et al., 2013; Zheng et al., 2004a, 2004b; Ramesh y Spadin, 2007).

La Tabla 1, presenta una lista de compuestos multiferroicos monofásicos descubiertos e investigados recientemente donde no se tienen en cuenta aquellos multiferroicos inducidos por ordenamientos de espín en espiral. (Wang et. al., 2009) De los compuestos presentados en la Tabla 1, se observa que el compuesto BiFeO_3 (BFO) es un material prometedor como MMM a temperatura ambiente. El BFO en bulto es un material multiferroico magnetoeléctrico monofásico que, a temperatura ambiente muestra coexistencia de los ordenamientos antiferromagnético (AFM) y ferroeléctrico (FE) con alta polarización espontánea, con una temperatura de Curie (T_C) alrededor de los 830 °C y temperatura de Néel (T_N) de 370 °C. (Catalan et al., 2009; Dai et al., 2017; Heron et al., 2014; Ederer y Spaldin, 2005; Albrecht et al., 2010) Los materiales multiferroicos como el BFO han recibido una gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos magnetoeléctricos. (Cui et al., 2016; Lu et al., 2015; Vincent et al., 2015; Yu et al, 2012; Martin, 2010; Catalan y Scott, 2009) Sin embargo, la ausencia de ferromagnetismo macroscópico en el BFO limita sus aplicaciones prácticas. (Modak et al., 2016).

Hasta la fecha, hay muchos estudios teóricos detallados sobre BFO con ordenamientos FE-AFM; (Neaton et al., 2005; Ravindran et al., 2006; He et al., 2015; Sui et al., 2015) sin embargo, solo unos pocos estudios sobre BFO con ordenamientos FE y ferromagnético (FM) han sido reportados. Un débil ferromagnetismo por inclinación de la magnetización (canting) de tipo Dzyaloshinskii-Moriya en BFO fue predicho por Ederer y Spaldin (2005). Dixit et. al. (2015) investigaron la estabilización y la capacidad de conmutación de los momentos ferromagnéticos débiles bajo una tensión aplicada por crecimiento epitaxial, utilizando una combinación de cálculos de primeros principios y la teoría de grupos. Ellos demostraron que un acoplamiento directo entre las rotaciones antiferrodistorsivas anisotrópicas y las interacciones Dzyaloshinskii-Moriya conduce a la estabilización del ferromagnetismo débil. En los cálculos de BFO en películas gruesas y ultrafinas que utilizan superceldas periódicas de 10 átomos, Albrecht et al. (2010) describieron que estos sistemas poseen una magnetización débil, que resulta de la inclinación de la magnetización inducida por la inclinación del octaedro de oxígeno y que aumenta de 0 a $0.027 \mu_B$ a medida que la temperatura desciende por debajo de la temperatura de Neel. Además, demostraron que tal ferromagnetismo no está determinado por condiciones de contorno mecánicas como la deformación de desajuste.

Tabla 1. Lista de compuestos multiferroicos donde no se tienen en cuenta aquellos multiferroicos inducidos por ordenamientos de espín en espiral. (Wang et al., 2009)

Compound	Crystal structure (space group)	Magnetic ions	Mechanism for multiferroics	Ferroelectric polarization	Ferroelectric transition temperature	Magnetic transition temperature
$\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{et al.}$)	$R32$	$\text{R}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	Ferroelectric-active BO_3 group	$P_a \sim 9 \mu\text{C cm}^{-2}$ (under 40 kOe magnetic field)	$\sim 38 \text{ K}$	$\sim 37 \text{ K}$
$\text{Pb}(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{B}'=\text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$)	$Pm3m$	B'	B ions induced ferroelectricity, B' ions induced magnetism	$\sim 65 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 385 \text{ K}$	$\sim 143 \text{ K}$
BiFeO_3	$R3c$	Fe^{3+}	Lone pair at A-site	$P_{[001]} \sim 75 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 1103 \text{ K}$	$\sim 643 \text{ K}$
BiMnO_3	$C2$	Mn^{3+}	Lone pair at A-site	$\sim 20 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 800 \text{ K}$	$\sim 100 \text{ K}$
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$	$-*$	Cr^{3+}	Lone pair at A-site	$\sim 60 \mu\text{C cm}^{-2}$	$-*$	$-*$
$(\text{Y}, \text{Yb})\text{MnO}_3$	Hexagonal $P6_3cm$	Mn^{3+}	Geometric ferroelectricity	$\sim 6 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 950 \text{ K}$	$\sim 77 \text{ K}$
HoMnO_3	Hexagonal $P6_3cm$	Mn^{3+}	Geometric ferroelectricity	$\sim 5.6 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 875 \text{ K}$	$\sim 76 \text{ K}$ for Mn^{3+} $\sim 5 \text{ K}$ for Ho^{3+}
InMnO_3	Hexagonal $P6_3cm$	Mn^{3+}	Geometric ferroelectricity	$\sim 2 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 500 \text{ K}$	$\sim 50 \text{ K}$
YCrO_3	Monoclinic $P21$	Cr^{3+}	Geometric ferroelectricity (?)	$\sim 2 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 475 \text{ K}$	$\sim 140 \text{ K}$
Orthorhombic $\text{Y}(\text{Ho})\text{MnO}_3$	Orthorhombic	Mn^{3+}	E -type antiferromagnetism	$\sim 100 \mu\text{C m}^{-2}$	$\sim 28 \text{ K}$	$\sim 28 \text{ K}$
$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$Pnma$	$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	Site and bond centred charge-order	$\sim 4.4 \mu\text{C cm}^{-2} \uparrow$	$\sim 230 \text{ K}$	$\sim 230 \text{ K}$ for charge ordered state
$\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	$Am2m$	$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	Charge/orbital order	$-*$	$-*$	$T_{\text{CO}1} \sim 370 \text{ K}$ $T_{\text{CO}2} \sim 315 \text{ K}$ $\sim 330 \text{ K}$ for charge ordered state
LuFe_2O_4	$R\bar{3}m$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Charge frustration	$\sim 26 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 330 \text{ K}$	$\sim 330 \text{ K}$ for charge ordered state
$\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$	$R3c$	$\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$	Charge ordered state plus magnetostriction	$\sim 90 \mu\text{C m}^{-2}$	$\sim 16.5 \text{ K}$	$\sim 16 \text{ K}$
RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{etc.}$)	$Pbam$	$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	Charge ordered state plus magnetostriction	$\sim 40 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\sim 38 \text{ K}$	$T_N = 43 \text{ K}$ $T_{\text{CM}} = 33 \text{ K}$
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiO}_3$	$R3c$ (high-pressure phase)	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$	Polarization induced weak ferromagnetism	$-*$	$-*$	$-*$
DyFeO_3	$Pbnm$	$\text{Fe}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$	Magnetostriction between adjacent antiferromagnetic Dy and Fe ions	$\sim 0.4 \mu\text{C cm}^{-2}$ (under 90 kOe magnetic field)	$\sim 3.5 \text{ K}$	$T_N^{\text{Dy}} \sim 3.5 \text{ K}$ $T_N^{\text{Fe}} \sim 645 \text{ K}$

*No experimental data available.

$\uparrow$ Assumed from the image and data of the refined electron diffraction microscopy.

Por otro lado, varios estudios experimentales y teóricos sobre BFO en heteroestructuras con compuestos de óxidos, se han orientado a llevar a cabo nuevos fenómenos interfaciales relacionados con la interacción entre los diversos grados de libertad como la carga, el espín, el orbital y la red cristalina. (Cui et al., 2016; Vincent et al., 2015; Yu et al., 2012) En particular, para las heteroestructuras $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (BFO/LSMO), sólo hay algunas explicaciones teóricas del comportamiento FM del BFO en la interfaz BFO/LSMO. Yu et al. (2010) demostraron que el origen del FM del BFO en la región de la interfaz de heteroestructuras BFO/LSMO se puede atribuir inicialmente a una posible fuerte hibridación entre los iones Mn-Fe relacionada con el ordenamiento orbital. También se sugirió que el estado FM se debía a la alteración de los ángulos del enlace Fe-O-Fe y a la supresión de la inclinación octaédrica en la vecindad de la interfaz (Borisevich et al., 2010), carga y ordenamiento orbital (Calderón et al., 2011) y mezclado de Fe/Mn interfacial. (Neumann et al., 2012). Sin embargo, no existe un estudio teórico sobre el comportamiento ferromagnético de la película de BFO cuando se crece sobre el LSMO.

A su vez, no se han encontrado estudios sobre el ordenamiento FM en el BFO en bulto. Sin embargo, Modak et. al. (2016) reportaron que el estado fundamental ferromagnético es energéticamente más favorable que el estado fundamental antiferromagnético para los clusters de BFO. Además, demuestran que el ferromagnetismo en el cluster de BFO es originado a partir de los cambios del ángulo del enlace Fe-O-Fe, y encontraron una transición de fase magnética antiferromagnética - ferromagnética cerca del valor de $\angle \text{FeOFe} = 133^\circ$.

Recientemente, se ha reportado un nuevo estado FM que coexiste con el ordenamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente en películas delgadas de BFO (con un espesor ≤ 50 nm) crecidas epitaxialmente y estresadas, con orientación (012) sobre sustratos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ utilizando la técnica de erosión iónica. (Ramírez-Camacho et al., 2017) Este trabajo demuestra que bajo condiciones de depósito particulares es posible obtener películas delgadas de BFO crecidas con orientación (012) (Figura 5) sobre sustratos LSMO, donde el momento magnético de los iones Fe es ordenado ferromagnéticamente sobre un sustrato apropiado. Este hallazgo abre otro mundo de aplicaciones del compuesto BFO que aprovecha la coexistencia de los ordenamientos FE-FM. (Ramírez-Camacho et al., 2017)

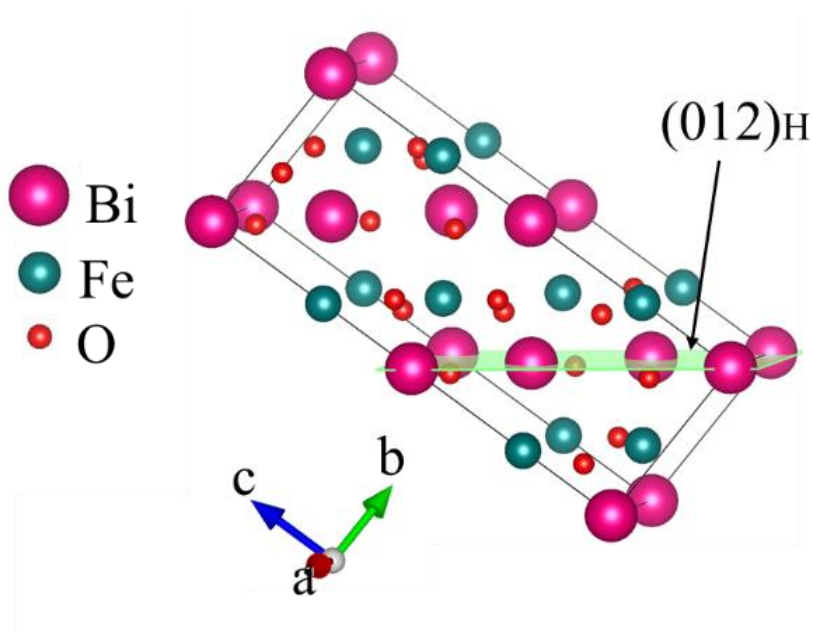


Figura 5. Celda hexagonal del compuesto BiFeO_3 .

1.3 Hipótesis

Tomando en cuenta el estado del arte del desarrollo de los materiales multiferroicos, su gran potencial de aplicación en el diseño y concepción de dispositivos de nueva generación basados en películas delgadas y la importancia que reviste poder entender y explicar la naturaleza de los nuevos fenómenos que surgen en tales sistemas multiferroicos nanoestructurados, nos planteamos la *hipótesis general* de que empleando métodos *Ab initio* se podrán desarrollar metodologías que permitan establecer modelos teóricos capaces de describir los emergentes fenómenos que se originan del acoplamiento entre las propiedades físicas, en materiales multiferroicos de una fase cristalina o en sistemas multiferroicos (compositos) de varias fases cristalinas y caracterizados por la coexistencia de ordenamientos eléctricos, magnéticos y/o elásticos, que contribuyan tanto al entendimiento y explicación de los fenómenos observados como a la predicción de posibles nuevas nanoestructuras multiferroicas que conlleven a nuevas aplicaciones.

En particular nos planteamos la hipótesis de que mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad se podrá dar explicación de los resultados experimentales obtenidos previamente en el CNYN sobre la coexistencia de ordenamientos ferroeléctrico y ferromagnético por primera vez observada en películas delgadas del compuesto BiFeO_3 crecidas sobre películas del compuesto medio-metal ferromagnético $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$; así como predecir el acoplamiento magnetoeléctrico entre ambos ordenamientos en presencia de campos eléctricos y/o magnéticos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos generales

La presente investigación se enmarca dentro del estudio de las propiedades físicas y el acoplamiento entre ellas en compuestos o sistemas multiferroicos y se propone como objetivo general, realizar el estudio teórico por primeros principios de las propiedades multiferroicas, tanto en las partes como en el todo de las heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, enfocados en la explicación de los resultados experimentales sobre las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas obtenidas previamente en el CNYN sobre tales heteroestructuras integradas a sustratos de Si.

1.4.2 Objetivos específicos

- i. Desarrollar una metodología que, empleando la teoría del funcional de la densidad a través de uno de los paquetes establecidos como Quantum-Espresso e incluyendo la aproximación del gradiente generalizado (GGA), conjuntamente con el empleo de modelos efectivos como el de Hubbard, el modelo de doble y súper intercambio electrónico, la interacción espín-órbita, permita describir las propiedades multiferroicas de los compuestos de BiFeO_3 y $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, así como de heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, obtenidas en los reportes experimentales previos.
- ii. Establecer los modelos estructurales adecuados para la descripción del fenómeno tratado siguiendo las simetrías cristalinas, orientaciones de crecimiento, composición de las interfaces, ordenamientos magnéticos y eléctricos, entre otros, en consecuencia con los resultados experimentales encontrados en la literatura.
- iii. Realizar el estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas, ferroeléctricas y magnéticas del compuesto BiFeO_3 considerando las configuraciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas, así como de las propiedades estructurales, electrónicas, y magnéticas del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, en ambos casos como bulto o conformando la heteroestructura $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$.
- iv. Comprobar mediante la simulación teórica que el ordenamiento ferromagnético observado en las películas de BiFeO_3 es estrictamente constreñido o restringido por la estructura cristalina y el ordenamiento ferromagnético de la película de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$.

Capítulo 2. Materiales y métodos

Este capítulo proporciona una breve descripción de conceptos básicos como ferroelectricidad, ferromagnetismo y antiferromagnetismo, así como los mecanismos de doble-intercambio y super-intercambio que causan ferromagnetismo y antiferromagnetismo en el compuesto BiFeO_3 . Se plantea la ecuación de Schrödinger y las aproximaciones realizadas para hallar la solución al problema de un sistema de muchas partículas interactuantes (en un cristal para nuestro caso). Además, se da una breve introducción de los conceptos que se deben tener en cuenta en los cálculos para obtener las propiedades estructurales, electrónicas, eléctricas, magnética, etc., de un sólido cristalino tales como: espacio recíproco y los puntos k , la energía de corte, los pseudopotenciales y el proyector de ondas aumentadas.

2.1 Ferroelectricidad

El principio de Neumann establece que la representación geométrica de cualquier propiedad física contiene la simetría del grupo puntual del material. (Newnham, 2004) Como se muestra en la Figura 6, de los 32 grupos puntuales cristalográficos solo 21 son no-centrosimétricos. De ellos 20 grupos puntuales son polares, o sea, tiene un vector neto de polarización y son piezoeléctricos. El grupo puntual 432 no es piezoeléctrico porque la combinación de los elementos de simetría del mismo, anula la posibilidad de la piezoelectricidad en el grupo. Por su parte, los sistemas piroeléctricos constituyen un subconjunto de los piezoeléctricos. A su vez, los materiales ferroeléctricos son un subconjunto de los materiales piroeléctricos. (Yuhuan, 1991)

Se define un cristal ferroeléctrico como aquel que no posee centro de simetría y que puede, por tanto, poseer polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo y cuya dirección puede ser conmutada aplicando un campo eléctrico externo. (Yuhuan, 1991) La ferroelectricidad persiste por debajo de cierta temperatura de transición conocida como la temperatura de Curie (T_c), por encima de la cual el cristal pasa a ser paraeléctrico sin polarización espontánea.

Los materiales ferroeléctricos que presentan valores altos de polarización remanente, son adecuados para las memorias de acceso aleatorio no volátiles. La investigación realizada durante la última década se ha centrado en desarrollar las bases científicas para la síntesis y caracterización de las heteroestructuras ferroeléctricas y las aplicaciones a las memorias basadas en películas ferroeléctricas. (Ramesh et al., 2001)

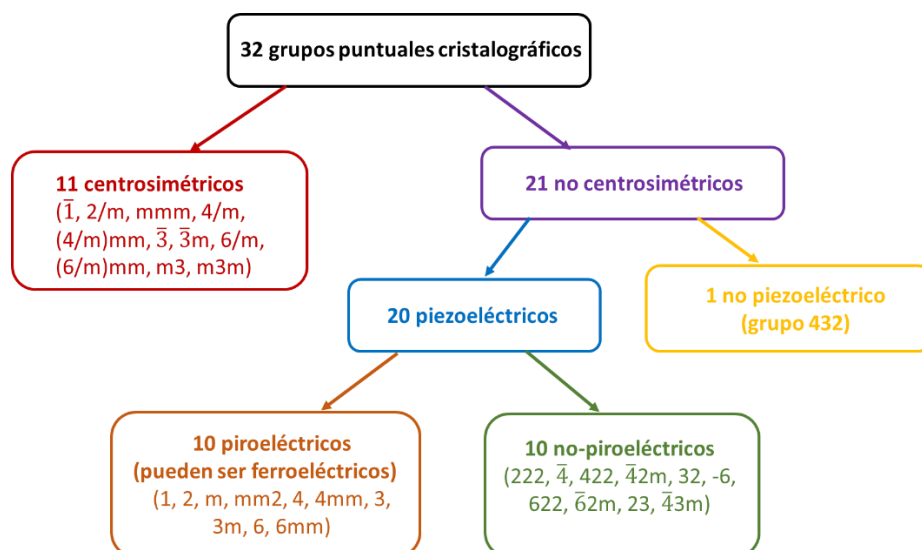


Figura 6. Relación entre las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas basada en la simetría de los cristales. (Yuhuan, 1991)

2.2 Magnetismo

Los medios cristalinos magnéticos están compuestos de iones magnéticos que pueden mostrar un cierto orden en la disposición de los momentos magnéticos. Por encima de cierta temperatura los materiales magnéticos son paramagnéticos donde los momentos magnéticos están aleatoriamente distribuidos. Por debajo de tal temperatura, los momentos magnéticos tienden a alinearse según cierta dirección de interacción entre las especies magnéticas. Dependiendo de este orden, el sistema puede exhibir diferentes tipos de magnetismo como los ordenamientos ferromagnético, ferrimagnético, y antiferromagnético, entre otros.

2.2.1 Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos no tienen magnetización neta, ya que todos los átomos o iones magnéticos que lo constituyen tienen momentos magnéticos que se ordenan antiparalelamente entre sí y la magnetización total por celda unidad es cero. El ordenamiento antiferromagnético ocurre por debajo de cierta temperatura conocida como temperatura de Néel.

Una complicación con el antiferromagnetismo es que hay un gran número de formas de ordenar un número igual de momentos magnéticos con direcciones opuestas en una red. Los diferentes ordenamientos posibles también dependen del tipo de red cristalina sobre la que se ordenan los momentos magnéticos. La Figura 7 muestra una selección de posibles ordenamientos antiferromagnéticos que pueden ocurrir cuando los iones magnéticos del compuesto conforman una red cúbica simple. El ordenamiento tipo G (ver Figura 7) es muy común en compuestos de óxidos donde las interacciones de súper-intercambio a través de los átomos de oxígeno obligan a que el momento magnético de todos los átomos magnéticos vecinos estén alineados de forma antiparalela. Este ordenamiento tipo G se encuentra, por ejemplo, en los compuestos LaFeO_3 y LaCrO_3 . (Blundell, 2007)

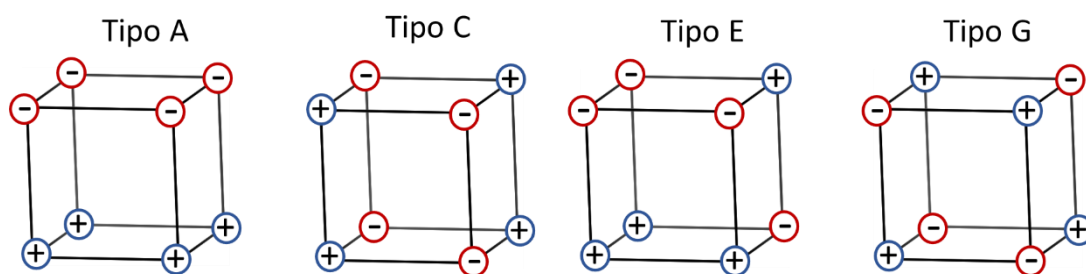


Figura 7. Cuatro tipos de ordenamiento antiferromagnético que pueden ocurrir cuando los iones magnéticos se ubican en redes cúbicas simples. Los dos estados de magnetización posibles son marcados con + y -. (Blundell, 2007)

Una cantidad de sólidos iónicos, incluyendo algunos óxidos y fluoruros, tienen estados magnéticos base. Por ejemplo, los compuestos MnO y MnF_2 son ambos antiferromagnéticos, aunque esta observación parece a primera vista bastante sorprendente porque no hay traslape directo entre los iones Mn^{2+} responsable del magnetismo. Sin embargo, hay un intercambio indirecto a través del ion no magnético O^{2-} que es vecino común de dos de los iones magnéticos. La interacción de intercambio es normalmente de corto alcance de modo que la interacción de largo alcance que ocurre en tales compuestos debe ser algo “super”. El mecanismo de intercambio que está operando en estos casos se conoce como súper-intercambio el cual se define como una interacción de intercambio indirecto entre los iones magnéticos mediada por un ion no magnético. Este surge porque existe una energía cinética que favorece el orden antiferromagnético, el cual se puede entender a través de la Figura 8, donde se muestran dos iones de un metal de transición (M) separados por un ion de oxígeno. Para simplificar, asumimos que el momento magnético en el ion del metal de transición se debe a un solo electrón no apareado (los casos más complicados se pueden tratar de manera análoga). Por lo tanto, si este sistema fuera perfectamente

iónico, cada ion metálico tendría un solo electrón no apareado en una órbita y el ion de oxígeno tendría dos electrones en los estados más ocupados. La Figura 8 muestra que el acoplamiento antiferromagnético (casos a, b y c) disminuye la energía del sistema debido a que los electrones que participan se encuentran deslocalizados sobre toda la estructura cristalina disminuyendo la energía cinética y por tanto la total. Sin embargo, para el caso de ordenamiento ferromagnético el estado base (caso d) no se puede mezclar con las configuraciones (e) y (f) porque estas se evitan por el principio de exclusión de Pauli. (Blundell, 2007)

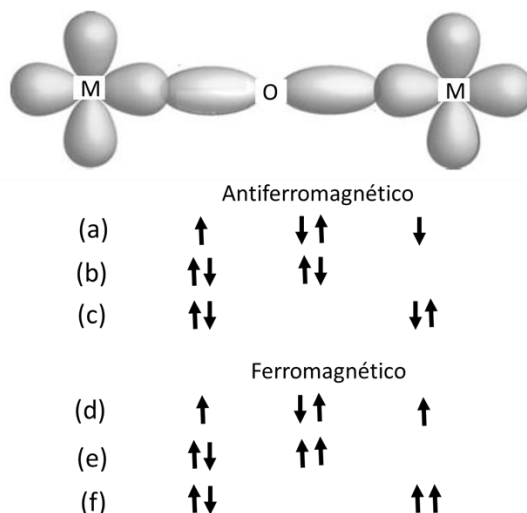


Figura 8. Súper-intercambio en un óxido magnético. Las flechas muestran los espines de los cuatro electrones y cómo se distribuyen sobre los iones del metal de transición (M) y el oxígeno (O). Se supone que M tiene un único electrón no apareado, lo que lo hace magnético. Si los momentos en los iones del metal de transición se acoplan de forma antiferromagnética ((a), (b), (c)), el estado fundamental es (a) y esto puede mezclarse con la configuración excitada como (b) y (c). De este modo, los electrones magnéticos se pueden deslocalizar sobre M-O-M, disminuyendo así la energía cinética. Si los momentos en los iones M se acoplan ferromagnéticamente ((d), (e), (f)), el estado fundamental (d) no se puede mezclar con configuraciones excitadas como (e) y (f) porque el principio de exclusión de Pauli impide estas configuraciones. La configuración ferromagnética por lo tanto cuesta más energía (se necesitan procesos que cambien el espín durante la transición para que los electrones puedan desplazarse por el sólido). (Coey, 2009; Blundell, 2007)

2.2.2 Ferromagnetismo

Los materiales que tienen todos los momentos magnéticos alineados y apuntando en la misma dirección cristalina se conocen como ferromagnéticos. Un cristal ferromagnético posee una magnetización espontánea por celda unidad en ausencia de un campo magnético y cuya dirección puede ser conmutada aplicando un campo magnético externo. El ferromagnetismo persiste por debajo de cierta temperatura de

transición conocida como la temperatura de Curie por encima de la cual el cristal pasa a ser paramagnético sin magnetización espontánea. (Blundell, 2007; Coey, 2009)

Por otra parte, el Ferromagnetismo débil (Dzyaloshinskii, 1957; Moriya, 1960) ocurre en los cristales antiferromagnéticos con una pequeña desviación en sus momentos magnéticos (canting en inglés) con respecto a la dirección antiparalela. Este canteo de los momentos magnéticos provoca una pequeña magnetización neta, lo cual usualmente sucede a bajas temperaturas.

En algunos óxidos, es posible tener interacción de intercambio ferromagnético. Uno de los mecanismos que permiten el ordenamiento ferromagnético es el de doble-intercambio (doble exchange), el cual ocurre debido a que el ion magnético puede mostrar valencia mixta, es decir, puede existir en más de un estado de oxidación. (Blundell, 2007) Ejemplos clásicos son los compuestos que contienen el ion de Mn que puede existir en el estado de oxidación 3 o 4, es decir, como Mn^{3+} o Mn^{4+} . Uno de ellos es la manganita de lantano impurificado con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) donde el Sr es divalente (Sr^{2+}) y La es trivalente (La^{3+}), de modo que una fracción x de los iones de Mn es Mn^{4+} y $(1-x)$ son Mn^{3+} . (Blundell, 2007) En el caso particular, el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3$) exhibe un estado ferromagnético por debajo de la temperatura de Curie, que generalmente se explica por el efecto de doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} (Ver Figura 9). En este proceso, los iones de Mn transfieren electrones a través de los iones de oxígeno, que se encuentran entre dos iones de manganeso con diferente valencia, con lo que se consigue un cambio simultáneo de valencias entre los iones de Mn y ordenamiento ferromagnético de sus momentos magnéticos. (Zener, 1951; Goodenough, 1955; Bechlars et al., 2010).

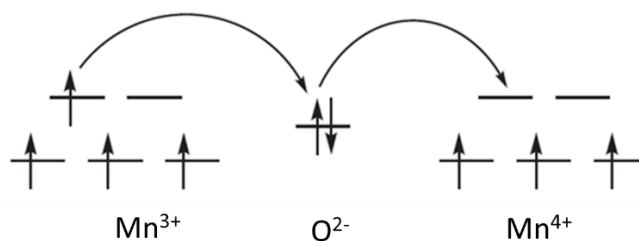


Figura 9. Mecanismo de doble-intercambio en manganitas de valencia mixta. Dos electrones se transfieren simultáneamente, uno desde un anión O^{2-} al centro de Mn^{4+} y otro desde un centro Mn^{3+} al anión O^{2-} . El electrón transferido que se origina en el Mn^{3+} reemplaza al que está localizado en el anión O^{2-} , tal que sus espines son idénticos de acuerdo con el principio de Pauli. Para el estado de base, los espines de todos los electrones sin aparear en los centros metálicos se alinearán paralelos al espín de los electrones transferidos de acuerdo con las reglas de Hund. (Bechlars et al., 2010)

2.3 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *density functional theory*) es un formalismo que se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones que interactúan entre sí y están sometidos a la acción de un potencial externo $V_{ext}(r)$. Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de un sistema puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda, lo cual es computacionalmente mucho más eficiente.

2.3.1 Solución de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista para un sistema de M núcleos y N electrones tiene la forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Con el operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_I \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (2)$$

donde M y m son las masas del núcleo y electrón, $\hbar$ es la constante de Planck reducida, $\mathbf{R}_I$ y Z_I son las coordenadas y la carga del núcleo I , y $\mathbf{r}_i$ es la coordenada del i -ésimo electrón. Este operador de Hamilton incluye, según el orden en la ecuación, los términos correspondientes a la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la energía de interacción electrón-núcleo, la energía de interacción electrón-electrón y por el último la energía de la interacción núcleo-núcleo.

Para simplificar la ecuación (2) aplicamos la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927): Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, las posiciones de los núcleos varían de forma extremadamente lenta con el tiempo comparadas con el movimiento electrónico. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. Con la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger de un sistema de M núcleos y N electrones se convierte en la

ecuación de Schrödinger de un sistema de N electrones en un sólido y bajo el potencial debido a los iones ($V_{ext}(r)$). De este modo,

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I^M \left(\frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_I \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (3)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_I \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (4)$$

donde el potencial externo $\hat{V}_{ext} = \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right)$ es simplemente la interacción de los electrones con los núcleos atómicos.

En las últimas décadas, la DFT se ha surgido como una poderosa alternativa para resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos independientemente del tiempo y no relativista. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en lugar de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. DFT reduce formalmente el problema de encontrar la función de onda de múltiples electrones a la de encontrar la distribución de densidad de electrones $n(\mathbf{r})$ como la cantidad elemental. La DFT original de los sistemas cuánticos es el método propuesto de primera vez por Thomas y Fermi en 1927. En el método original de Thomas-Fermi, la energía cinética de los electrones del sistema se aproxima como una función explícita de la densidad, (Fermi, 1927; Thomas, 1927) idealizada para electrones que no interactúan en un gas homogéneo con densidad igual a la densidad local en cualquier punto dado. Tanto Thomas como Fermi ignoraron el intercambio y la correlación entre los electrones. Por lo tanto, no alcanza el objetivo de una descripción útil de los electrones en la materia. Aunque su aproximación no es lo suficientemente exacta para los cálculos actuales de la estructura electrónica, el enfoque ilustra la forma en que funciona la teoría del funcional de la densidad. (Richard, 2004)

2.3.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Casi 40 años después de los trabajos de Thomas y Fermi, la DFT se desarrolló cuando Hohenberg y Kohn presentaron su famoso teorema, (Hohenberg and Kohn, 1964) que establece que las propiedades del estado fundamental del sistema de partículas múltiples están determinadas exclusivamente por la densidad de partículas ($n(\mathbf{r})$) del estado fundamental.

Hohenberg y Kohn formularon una teoría exacta para describir el problema de muchos cuerpos con la densidad como la variable fundamental. Su teoría contiene dos teoremas en los que se basa la teoría funcional de la densidad. Esta teoría es aplicable a cualquier sistema de partículas que interactúan en presencia de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$.

Primer teorema: el potencial externo V_{ext} (interacción entre el electrón y el núcleo) es únicamente determinado por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$ salvo una constante aditiva. El potencial es un funcional de la densidad electrónica.

Segundo teorema: la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E(n(\mathbf{r}))$.

De este modo, la energía del sistema queda expresada por:

$$E_{HK}(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) + E_{ee}(n(\mathbf{r})) + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} = F_{HK}(n(\mathbf{r})) + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (5)$$

donde E_{II} es la energía de interacción de los núcleos, y $F_{HK}(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) + E_{ee}(n(\mathbf{r}))$ debe ser universal por construcción, ya que la energía cinética ($T(n(\mathbf{r}))$) y la energía de interacción de las partículas ($E_{ee}(n(\mathbf{r}))$) son funcionales sólo de la densidad. (Richard, 2004)

2.3.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn han transformado el problema de muchos cuerpos para encontrar la función de onda de N partículas en la de encontrar la densidad electrónica tridimensional que minimiza a

$E(n(\mathbf{r}))$. El problema aquí es que no se conoce la forma exacta del funcional $F_{HK}(n(\mathbf{r}))$, lo cual fue superado por Kohn y Sham (KS) (1965), cuando presentaron una forma de aproximar el funcional universal $F(n(\mathbf{r}))$. Para lograr este propósito, el método de Kohn-Sham redefine el problema de N partículas interactuantes entre ellas, y confinadas en un cierto potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, en términos de un sistema artificial donde las partículas no interactúan pero se mueven bajo la acción de un potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$ distinto, con la misma densidad de carga $n(\mathbf{r})$ del problema real.

Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales, ϕ_i). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales

$$T_s = \sum_i^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad (6)$$

y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (7)$$

Con ello, el funcional universal es escrito como:

$$F(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) + V_{ee}(n(\mathbf{r})) = T_s(n(\mathbf{r})) + J(n(\mathbf{r})) + E_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (8)$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulombica:

$$J(n(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad , \quad (9)$$

donde es claro que el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}(n(\mathbf{r}))$, se define como:

$$E_{xc}(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) - T_s(n(\mathbf{r})) + V_{ee}(n(\mathbf{r})) - J(n(\mathbf{r})) \quad . \quad (10)$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro-diferenciales de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (11)$$

que generarán la energía del estado fundamental. Por lo tanto, el potencial de Kohn-Sham $V_{eff}(\mathbf{r})$ incorpora los efectos de la interacción entre los electrones (incluyendo los de intercambio-correlación) y también los de un posible potencial externo de confinamiento (por ejemplo el potencial atractivo del núcleo atómico sobre los electrones) $V_{ext}(\mathbf{r})$. Formalmente, el potencial de kohn-Sham se define como la derivada funcional:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) . \quad (12)$$

2.3.4 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

La expresión del funcional de la energía $F(n(\mathbf{r}))$ es exacta. El problema es que se desconoce la forma exacta de la contribución energética del intercambio-correlación. En la práctica, el potencial de intercambio-correlación, $V_{xc}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})}$, que se debe emplear está basado en expresiones aproximadas.

La primera aproximación para este funcional de intercambio-correlación se conoce como aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés de *local density approximation*) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. La forma que propusieron para el término intercambio-correlación era la integral sobre todo el espacio de la densidad de energía de intercambio-correlación, suponiendo que el gas de electrones es homogéneo con la densidad de carga local $n(\mathbf{r})$. Así,

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \xi(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} , \quad (13)$$

donde $\xi(n(\mathbf{r}))$ es la densidad de energía de correlación-intercambio del gas de electrones uniforme con la densidad $n(\mathbf{r})$. (Perdew y Zunger, 1981)

La LDA resultó ser una mejor aproximación de lo esperado, lo que permitió describir con suficiente precisión una gran cantidad de sistemas (principalmente sólidos). Esta aproximación LDA proporciona posiciones atómicas, constantes de red y frecuencias de los fonones dentro de un pequeño porcentaje de error. A pesar del éxito de la LDA, también se conocen sus deficiencias tales como la subestimación característica de la constante de red en $\sim 2\%$. Cuanto más se comporte el sistema como un gas homogéneo, mejor será la descripción obtenida dentro de la LDA, pero cuando se trata de moléculas o sistemas que son muy poco homogéneos, los resultados comienzan a ser menos precisos. Se sabe que la LDA sobrestima excesivamente en $\sim 20\%$ y más los valores de las energías de cohesión y las fuerzas de enlace en las moléculas.

Para mejorar la descripción de la energía de correlación es conveniente añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos, conocidos como aproximaciones del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés de *Generalized Gradient Approximation*) son semi-locales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. En esta aproximación la energía de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$E_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r})) = \int n(\mathbf{r}) \xi(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} \quad (14)$$

La corrección del gradiente generalizado puede verse como la mejora más simple y natural de la LDA para describir sistemas no homogéneos. Dentro de este nivel de aproximación, se obtienen mejores resultados para las energías de enlace y las longitudes de enlaces de las moléculas. (Perdew et al., 2008) Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee et al., 1998), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol) (Perdew et al., 2008), Perdew-Wang 91 (PW91) (Perdew et al., 1992) y revised PerdewBurke-Ernzerhof (rPBE) (Hammer et al., 1999), entre otros. De estos funcionales, PW91 es puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones. El funcional PBE corrige algunos defectos del funcional PW91, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional PBEsol es el funcional PBE aplicado al sólido.

2.3.5 Tratamiento de la correlación electrónica fuerte

Las aproximaciones discutidas hasta ahora a menudo fallan al describir sistemas con la presencia de electrones fuertemente correlacionados. En tales sistemas, como por ejemplo materiales con átomos de metales de transición o tierras raras, los electrones de los orbitales d y f tienen un comportamiento fuertemente localizado que se desvía del modelo homogéneo de gases de electrones. Estos electrones localizados sienten una interacción de Coulomb más fuerte que no está cubierta por la aproximación de la densidad local LDA ni por la corrección del gradiente GGA. Para incluir esta fuerte interacción de Coulomb entre los electrones localizados necesitamos diseñar un nuevo funcional de correlación e intercambio que incluya algunas correcciones al funcional de intercambio-correlación de la LDA estándar.

La llamada aproximación de la LDA/GGA más un término adicional que es la expresión de Hubbard “U” (LDA+U o GGA+U), en analogía con el modelo de impureza de Anderson (Anderson, 1961), fue desarrollada por Anisimov y sus colaboradores en la década de los 90’s (Anisimov et al., 1991; Anisimov et al., 1993; Anisimov et al., 1997), con la finalidad de refinar el potencial LDA/GGA, incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones d o f . Este refinamiento es necesario para corregir la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$) con una correlación intra-atómica (electrones del mismo átomo). Para los electrones d o f localizados debe tomarse en cuenta la degeneración del orbital y la interacción de Coulomb expresamente. El hamiltoniano modelo propuesto para este tipo de sistemas toma la forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}, \quad (15)$$

donde $\hat{c}_{im'\sigma}$ ($\hat{c}_{im\sigma}^{\dagger}$) es un operador de aniquilación (o creación en el lenguaje de segunda cuantización) 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 (hopping) entre los sitios i y j , y $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es el operador número de ocupación del electrón f en el sitio i . El primer término de la ecuación (15) describe el salto de electrones entre sitios de la red i y j ; mientras las interacciones entre los electrones localizados son descritas por el segundo y tercer término, en donde U y J representan la interacción de Coulomb e intercambio del sitio, respectivamente.

Las expresiones para U y J vienen dadas como (Anisimov et al., 1991),

$$U = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{3d\uparrow} \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (16)$$

y

$$J = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) - \varepsilon_{3d\downarrow} \left(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (17)$$

donde $\varepsilon_{3d\sigma}$ son los eigenvalores de $3d$ en el átomo central, calculados en las ocupaciones fijas.

Cabe señalar que la mayor contribución a las propiedades de interés en el tipo de materiales estudiados en nuestro trabajo se debe al parámetro de correlación U o potencial Hubbard. El cálculo de este parámetro también considera todas las interacciones electrostáticas y de intercambio-correlación entre los electrones d o f con los electrones de valencia, es decir, este es prácticamente el causante de que los niveles de energía se abran cuando se hacen cálculos de la densidad de estados y de la estructura de bandas. (Anota y Ribas-Selva, 2004) El principal problema que plantea esta aproximación es la determinación del valor apropiado de U para cada compuesto. Los valores de U se pueden determinar vía una respuesta lineal la cual es consistente con la definición del hamiltoniano de DFT+U (Cococcioni y de Gironcoli, 2005). Una ruta alternativa consiste en la selección de los valores considerando los resultados de las propiedades físicas determinadas experimentalmente.

2.3.6 Espacio recíproco, los puntos-k, y la energía de corte

2.3.6.1 Espacio recíproco y los puntos-k

Incluso con una aproximación razonable al término intercambio-correlación, las ecuaciones Kohn-Sham de un sólido son intratables debido al número infinito de electrones no interactuantes. Las funciones de onda electrónicas se extienden por toda la red cristalina y como consecuencia el conjunto de bases requeridas para la expansión de los orbitales Kohn-Sham es infinito. Afortunadamente, un cristal se puede describir por la repetición de una celda unitaria definida por los vectores de red $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ a lo largo de la red de Bravais ($\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$) donde n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. Por lo tanto, los sólidos cristalinos pueden ser descritos a partir de una celda unidad que se repite en el espacio y que solamente

contiene un número determinado de electrones. Para un cristal, el hamiltoniano de Kohn-Sham se puede escribir como sigue:

$$\hat{H}_{KS} = T_S + V_{eff}(\mathbf{r}) = T_S + V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (18)$$

Esto nos permite emplear condiciones periódicas de contorno a través del teorema de Bloch (Charles Kittel, 1996), el cual reduce el estudio del sistema con elevado número de electrones a una celda unidad simple con un número finito de electrones. El teorema de Bloch establece que la solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula (ecuaciones Kohn-Sham) en presencia de un potencial periódico debe tener la forma:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad , \quad (19)$$

donde $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ son orbitales de Kohn-Sham y $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ es la parte periódica de la función de onda tal que $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ para los vectores de red $\mathbf{R}$. De este modo, la ecuación (19) se puede reescribir como:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad . \quad (20)$$

Los vectores de onda $\mathbf{k}$ del electrón son puntos en el espacio recíproco definidos dentro de la primera zona de Brillouin que constituye el conjunto de puntos más cercano al origen en el espacio recíproco que cualquier otro punto de la red recíproca. Los vectores de onda $\mathbf{k}$ quedan expresados por

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{G}_1 + k_2 \mathbf{G}_2 + k_3 \mathbf{G}_3 \quad , \quad (21)$$

donde k_i son números enteros y $\mathbf{G}_i$ expresados a partir de los vectores primitivos de la red directa según (David and Janice, 2009):

$$\mathbf{G}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{G}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{G}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (22)$$

se denominan los vectores primitivos de la red recíproca.

Observamos que el volumen de la primera zona de Brillouin (BZ) y el volumen de la celda primitiva en el espacio directo definido por la construcción de Wigner-Seitz, Ω_{cell} , están relacionados por:

$$\Omega_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{cell}} \quad (23)$$

Sustituyendo la ecuación (20) en la ecuación (11) de Kohn-Sham, un nuevo conjunto de ecuaciones son encontradas para cada $\mathbf{k}$. Cada electrón ocupa un estado electrónico con vector de onda definido, $\mathbf{k}$. De este modo, el problema de un número infinito de electrones en sistemas sólidos se convierte en un número finito de bandas electrónicas para un número infinito de puntos-k dentro de la celda unidad recíproca.

En principio, el cambio de un número infinito a otro no hace que el problema se simplifique. Sin embargo, dado que las funciones de onda electrónicas en pequeñas regiones del espacio recíproco en torno a un punto-k son casi idénticas, en la práctica se pueden representar mediante la función de onda asociada a ese punto-k. En este caso solamente un número finito de puntos-k es necesario para determinar el estado fundamental de los sólidos.

Para el propósito de esta tesis usamos el método de **Monkhorst-Pack** (Monkhorst and Pack, 1976) para muestrear la zona de Brillouin. La mayoría de los paquetes DFT ofrecen la opción de elegir el conjunto de puntos-k basado en este método. Para usar este método, todo lo que se necesita es especificar cuántos puntos-k se utilizarán en cada dirección en el espacio recíproco. Para cálculos con superceldas que tienen la misma longitud a lo largo de cada vector de la red directa, y por lo tanto la misma longitud a lo largo de cada vector de la red recíproca, es natural usar el mismo número de puntos-k en cada dirección. Si se usan M puntos-k en cada dirección, es usual etiquetar los cálculos como usando $M \times M \times M$ puntos-k que se conoce como malla de puntos-k. (David and Janice, 2009)

2.3.6.2 Energía de corte

Con la aproximación al término intercambio-correlación y empleando el teorema de Bloch, es posible resolver la ecuación de Kohn-Sham (ecuación (11)). Aunque si queremos resolver la ecuación de Kohn-Sham numéricamente, los orbitales Kohn-Sham necesitan ser expandidos a una serie de bases bien definidas. Hay varias bases disponibles, de todas ellas, la base de ondas planas (PW, por sus siglas en inglés de *plane-wave*) es probablemente la más sencilla. Las PW son funciones matemáticamente simples, no

están centradas en los átomos y además forman un conjunto completo. La bondad de esta base PW es que es fácil de controlar mediante un único parámetro, la energía de corte del término cinético, E_{cut} .

El orbital Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ se puede expandir usando el conjunto de bases PW mediante la suma

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (24)$$

De acuerdo con esta expresión, evaluar la solución en un solo punto en el espacio $\mathbf{k}$ implica una suma sobre un número infinito de valores posibles de $\mathbf{G}$. En principio, un conjunto infinito de bases de $\mathbf{G}$ debería ser empleado para expandir los orbitales $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. En la práctica, es posible truncar el conjunto infinito de bases al incluir sólo las PWs que tienen energías cinéticas menores a la energía de corte definida.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (25)$$

El truncamiento al conjunto de bases PW genera un error en el cálculo de energía total. Sin embargo, la tolerancia propia de la energía total, converge gradualmente con el aumento de la E_{cut} .

La discusión anterior ha introducido un parámetro más que debe definirse cada vez que se realiza un cálculo de DFT: la energía de corte, E_{cut} . El parámetro E_{cut} se elige de forma que asegure la convergencia y tiene la ventaja de que tenemos la misma resolución espacial en cada punto y para cada configuración, además de poder mejorarla incrementando sistemáticamente el valor de E_{cut} hasta haber alcanzado la convergencia.

La desventaja de usar ondas planas como base es que requeriría de sumar infinitud de ondas planas para describir las oscilaciones rápidas de la función de onda electrónica cerca del núcleo. Existen varios enfoques para superar esta dificultad. Uno de ellos es la introducción del Proyector de Ondas Aumentadas, que es la que se utilizará en nuestros cálculos.

2.3.7 Pseudopotenciales y método del proyector de ondas aumentadas

2.3.7.1 Método del proyector de ondas aumentadas

Slater, en su publicación en 1937 (Slater, 1937) desarrolla el método del proyector de ondas aumentadas (PAW, por sus siglas en inglés de the projector augmented wave method), estableciendo claramente la esencia del método y su motivación: cerca del núcleo atómico el potencial y sus funciones de onda son semejantes a las de un átomo, varían fuertemente pero son aproximadamente esféricas; mientras, entre los átomos el potencial es constante y las funciones de onda son ondas planas. De acuerdo a este planteamiento, se divide entonces el espacio en dos regiones: I correspondiente a las esferas atómicas no traslapadas denominadas esferas de muffin-tin y II que representa la zona intersticial entre las esferas (ver Figura 10). Los estados que se encuentran en el exterior de la esfera se les denomina estados de valencia; los estados que se encuentran en el interior de la esfera de muffin-tin se les denomina estados del core. Del mismo modo se usan diferentes bases en esas dos regiones: las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas que no deben estar traslapadas y ondas planas en la región intersticial. (Nordstrom y David, 2006)

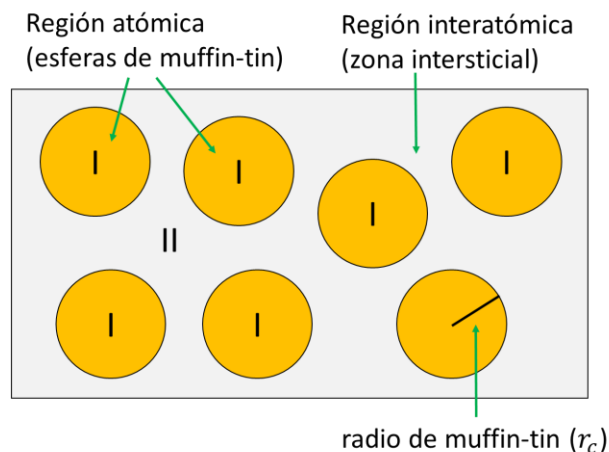


Figura 10. Celda unitaria convencional donde se consideran esferas de muffin-tin no traslapadas.

De este modo, una onda plana aumentada se define entonces de la manera siguiente:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \text{zona I} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{zona II} \end{cases} \quad (26)$$

donde Ω es el volumen de la celda unitaria, $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca, $\mathbf{k}$ es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin, $C_{\mathbf{G}}$ y A_{lm} son los coeficientes de expansión, Y_{lm} son los armónicos esféricos, y el término $U_l(\mathbf{r})$ es la solución de la ecuación radial:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0. \quad (27)$$

La motivación de Slater por la elección de esas funciones fue el notar que las ondas planas son las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un potencial constante, mientras las funciones radiales son soluciones en un potencial esférico, siempre que E_l sea igual al eigenvalor. Otro aspecto importante es que la representación dual definida por la ecuación (26) no se garantiza para que sea continua en la frontera esférica. En consecuencia, es necesario imponer ciertas limitaciones. En el método PAW, esto se hace definiendo los coeficientes A_{lm} en término de $C_{\mathbf{G}}$ a través de la representación en armónicos esféricos de las ondas planas. El coeficiente de cada componente lm se iguala en la frontera esférica. (Nordstrom y David, 2006) de modo que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad , \quad (28)$$

donde el origen se toma en el centro de la esfera de radio r . De esta manera los coeficientes A_{lm} están completamente determinados por los coeficientes de la onda plana, $C_{\mathbf{G}}$ y los parámetros de energía E_l . Estos son los coeficientes variacionales en el método PAW.

2.3.7.2 Pseudopotenciales

Al emplear condiciones periódicas, los orbitales de Kohn-Sham pueden ser expandidos en una base PW de tamaño finito truncada a un valor de la energía cinética, E_{cut} . Pero, aún no es suficiente para resolver la ecuación de Kohn-Sham numéricamente. Los electrones del *core* (considerándose el *core* formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas) están delimitados a los núcleos y sus funciones de onda están muy localizadas en las regiones próximas al núcleo (Figura 11). Con ello, es necesario expandir funciones de onda localizadas a valores muy altos de energía de corte y un número muy elevado de PW son necesarias, lo que conduce a un elevado coste computacional. Sin embargo, desde un punto de vista físico, los electrones del *core* no son especialmente importantes para definir el enlace químico y otras características físicas de los materiales que son dominadas por los electrones de valencia correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos. (David y Janice, 2009; Blochl, 1994) Esto lleva a la idea de construir pseudopotenciales que contemplen solo la participación de los electrones de valencia considerados como pseudopotenciales del *core* congelado.

A continuación, se resume el procedimiento mediante el cual se obtienen los pseudopotenciales. Se resuelve la ecuación de Schrödinger esférico-radial para un átomo en su configuración de referencia dada por

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \phi_{nl}(r) + V(r)\phi_{nl}(r) \right] = \varepsilon_{nl}\phi_{nl}(r) \quad (29)$$

con lo que se obtiene el potencial $V(r)$ y las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Posteriormente, las funciones de valencia ϕ_{nl} se sustituyen en el interior de cierto radio por las pseudofunciones $\tilde{\phi}_{1l}$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En el exterior del radio de corte, la función y la pseudofunción coinciden plenamente. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial a partir de la ecuación (29) para las pseudofunciones de onda. Con ello, se obtienen diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l .

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos potenciales que conservan la norma (norm-conserving pseudopotentials) y fueron desarrollados por Hamman y colaboradores en el año de 1979 (Hamann et al., 1979). Se denominan así porque dichos pseudopotenciales tienen la misma norma en el interior del núcleo que los potenciales reales, esto es,

$$4\pi \int_0^{r_c} \tilde{\phi}(r)^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} \phi(r)^2 r^2 dr \quad (30)$$

donde r_c es el radio de corte. Es decir, se proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución *all-electron*. Los pseudopotenciales “norm-conserving” funcionan bien para todos los elementos excepto para los del primer período y para los metales de transición $3d$. Para resolver estas deficiencias se crearon los llamados potenciales ultrasuaves (uspp) (Vanderbilt, 1990), que en la actualidad son ampliamente utilizados. La energía obtenida con estos pseudopotenciales se expresa como la suma de tres términos, de un modo parecido al tratamiento del método PAW.

Los cálculos que no incluyen la aproximación del *core* congelado se denominan cálculos de todos los electrones, y se usan mucho menos por el mayor requerimiento de recursos computacionales. Idealmente, se desarrolla un pseudopotencial considerando un átomo aislado de un elemento, pero el pseudopotencial resultante puede usarse de manera confiable para los cálculos que colocan este átomo en cualquier entorno químico sin un ajuste adicional del pseudopotencial. (David y Janice, 2009)

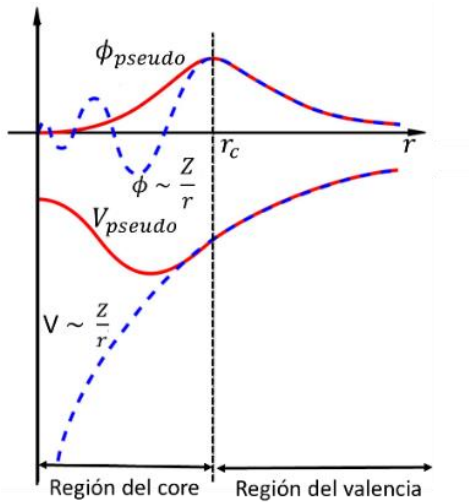


Figura 11. Ilustración esquemática del comportamiento del pseudopotencial y la pseudofunción de onda comparada con el potencial y la función de onda reales. r_c es el radio de corte.

2.4 Teoría moderna de la polarización

La teoría moderna de la polarización fue desarrollada en los años noventa. (Resta, 1992; King-Smith y Vanderbilt, 1993; Resta, 1994) Esta teoría a veces se conoce como la "teoría de la polarización de la fase de Berry" porque la polarización se expresa en la forma de una cierta fase cuántica conocida como una fase de Berry. (Resta y Vanderbilt, 2007)

Una breve descripción de la teoría moderna de la polarización es la que sigue. Se considera un sistema cristalino aislante en un campo eléctrico macroscópico cero donde el potencial autoconsistente también tiene la periodicidad de la red, y se asume que el estado base electrónico puede ser descrito por un Hamiltoniano de un electrón y las eigenfunciones $\phi_{nk}(\mathbf{r})$ con energía ϵ_{nk} vienen dadas por el producto de una onda plana y una función periódica en $\mathbf{R}$ llamada función de Bloch, es decir:

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad , \quad (31)$$

donde $\mathbf{k}$ representa el vector de onda, y la función de Bloch, $u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$, siendo $\mathbf{R}$ es cualquier vector de red. La contribución de la banda ocupada n a la polarización eléctrica del cristal se puede escribir como:

$$\mathbf{P}_{el} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int d\mathbf{k} \langle u_{nk} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{nk} \rangle \quad . \quad (32)$$

La ecuación (32) es el resultado central de la teoría moderna de la polarización. Así, $i\langle u_{nk} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{nk} \rangle$ es como una "conexión de Berry"; y su integral sobre la zona de Brillouin se conoce como la "fase de Berry". Es notable que el resultado de (32) sea independiente de la ruta adiabática recorrida a través del espacio de parámetros (y de la velocidad de recorrido, siempre que sea adiabáticamente lenta), de modo que el resultado dependa solo de los puntos extremos (inicial y final). Implícito en el análisis es que el sistema debe permanecer aislado en todas partes a lo largo del camino, ya que de lo contrario la condición adiabática falla.

Tomando la convención de que n corre sobre bandas y espín, se debe insertar un factor de 2 en la ecuación (32) para tener en cuenta los espines pareados. Con ello la polarización total viene dada por la suma de las contribuciones iónica P_{ion} y la electrónica P_{el} de modo que

$$\mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\tau} Z_{\tau} \mathbf{r}_{\tau} + \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad , \quad (33)$$

donde Z_{τ} y $\mathbf{r}_{\tau}$ son el número atómico y la posición del núcleo τ en la celda unitaria, y Ω es el volumen de la celda unitaria. Dado que el origen de la celda unitaria es arbitrario, las posiciones iónicas $\mathbf{r}_{\tau}$ no están definidas de manera inequívoca. En principio, el índice de banda n debe correr sobre todas las bandas. Sin embargo, en la aproximación del *core* congelado que subyace a la teoría del pseudopotencial, dejamos n correr solo sobre las bandas de valencia, y Z es la carga neta positiva del *core*.

En los cálculos numéricos prácticos, la ecuación (32) se suma sobre una malla discreta de puntos- $\mathbf{k}$ que abarca la zona de Brillouin. Como el operador $\nabla_{\mathbf{k}}$ es un derivador en el espacio $\mathbf{k}$, su representación diferencia-finita implicará acoplamientos entre puntos vecinos en el espacio $\mathbf{k}$. Por simplicidad, lo ilustramos a partir de la versión unidimensional de la ecuación (32), a saber, $P_n = (\frac{e}{2\pi})\varphi_n$, donde

$$\varphi_n = i \int dk \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad , \quad (34)$$

que para el espacio discreto

$$\varphi_n = i \ln \prod_{j=0}^{M-1} \langle u_{n,k_j} | u_{n,k_{j+1}} \rangle \quad (35)$$

donde $k_j = 2\pi j/Ma$ es el punto- $\mathbf{k}$ j -ésimo en la zona de Brillouin.

En la ecuación (35), se entiende que las funciones de onda en los puntos del límite de la zona de Brillouin están relacionadas por $\phi_{n,0} = \phi_{n,2\pi/a}$, de modo que

$$u_{n,k_0}(x) = e^{\frac{2\pi i x}{a}} u_{n,k_M}(x) \quad , \quad (36)$$

y hay sólo M estados independientes de $u_{n,k_0}(x)$ a $u_{n,k_{M-1}}(x)$. Por lo tanto, es natural considerar la zona de Brillouin como un espacio cerrado (en 1D) como se ilustra en la Figura 12.

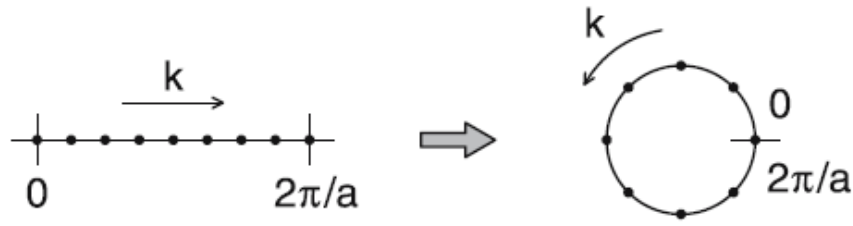


Figura 12. Ilustración que muestra cómo la zona Brillouin en una dimensión (izquierda) se puede mapear en un círculo (derecha), en vista del hecho de que los vectores de onda $k = 0$ y $k = 2\pi/a$ etiquetan los mismos estados. (Resta y Vanderbilt, 2007)

En tres dimensiones (3D), la zona de Brillouin se puede considerar como un toro cerrado de 3 puntos obtenido mediante la identificación de puntos de límite $\phi_{nk} = \phi_{n,k+\mathbf{G}_j}$, donde $\mathbf{G}_j$ es un vector primitivo de la red recíproca. Así, la fase de Berry para la banda n en la dirección j es $\varphi_{n,j} = \left(\frac{\Omega}{e}\right) \mathbf{G}_j \cdot \mathbf{P}_n$, donde $\mathbf{P}_n$ es la contribución a la ecuación (32) de la banda n , de modo que

$$\varphi_{n,j} = \Omega_{BZ}^{-1} i \int_{BZ} d^3k \langle u_{nk} | \mathbf{G}_j \cdot \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad , \quad (37)$$

y entonces tenemos que

$$\mathbf{P}_n = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{\Omega} \sum_j \varphi_{n,j} \mathbf{R}_j \quad , \quad (38)$$

donde $\mathbf{R}_j$ es el vector de traslado primitivo en el espacio directo correspondiente a $\mathbf{G}_j$. Para calcular $\varphi_{n,j}$ para una dirección dada j , el muestreo de la zona Brillouin se organiza como en la Figura 13, donde $k_{||}$ es la dirección a lo largo de $\mathbf{G}_j$ y $\mathbf{k}_{\perp}$ se refiere al espacio 2D de los vectores de onda que abarcan los otros dos vectores primitivos de la red recíproca. Para un $\mathbf{k}_{\perp}$ dado, la fase de Berry $\varphi_{n,j}(\mathbf{k}_{\perp})$ se calcula a lo largo de la cadena de M puntos- k que se extienden a lo largo de $\mathbf{k}_{||}$ como en la ecuación (35), y finalmente se toma un promedio convencional sobre el $\mathbf{k}_{\perp}$ según

$$\varphi_{n,j} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}_{\perp}}} \sum_{\mathbf{k}_{\perp}} \varphi_n(\mathbf{k}_{\perp}) \quad . \quad (39)$$

Nótese que cuando se toma este promedio surge una sutileza con respecto a la "elección de la rama". Por otra parte, en cristales 3D, puede suceder que algunos grupos de bandas deban tratarse con una generalización de la ecuación (35) de muchas bandas debido a la degeneración en puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

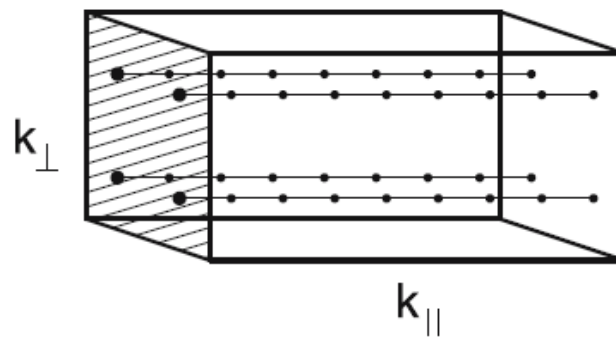


Figura 13. Disposición de la zona de Brillouin para el cálculo de la componente de $\mathbf{P}$ a lo largo de la dirección $\mathbf{k}_{||}$ (Resta y Vanderbilt, 2007)

2.5 Prueba de convergencia para el compuesto BiFeO_3

Sabemos que el parámetro E_{cut} y la malla de puntos- k determinan la calidad de los cálculos. Para describir apropiadamente el sistema, necesitamos ajustar estos dos parámetros para obtener una descripción adecuada a un costo computacional menor. Teniendo en cuenta la fuerte repulsión coulombiana entre los estados- d localizados del ion de Fe, empleamos la aproximación GGA + U para describir los efectos de correlación en los óxidos de metales de transición. En este trabajo se evalúan los diferentes pseudopotenciales reportados comúnmente en la literatura como LDA-uspp, PBEsol-uspp y PBE-uspp, PBE-paw (ver anexo A). En seguida ilustramos cómo se determinan estas condiciones de cálculo para el caso del BFO en bulto, material relevante para el propósito de este trabajo.

La celda unitaria BFO (grupo espacial #161- $R3c$) se representa en la Figura 14a, utilizando los ejes hexagonales con parámetros de red $a_H = b_H = 5.615 \text{ \AA}$ y $c_H = 14.065 \text{ \AA}$ reportados por Ramirez-Camacho et al. (2017) con las posiciones de Wyckoff Bi $6a$ (0.00000, 0.00000, 0.00000), Fe $6a$ (0.00000, 0.00000, 0.2207), O $18b$ (0.44280, 0.01870, 0.92000), donde tanto el Bi^{3+} y el Fe^{3+} poseen coordinación seis. (Kubel y Schmid, 1990) Sin embargo, para disminuir el costo computacional, utilizamos la celda unitaria romboédrica con simetría $R3c$ como se muestra en la Figura 14b, que tiene los parámetros de red de $a =$

$b = c = 5.5717 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 59.49^\circ$. La celda unitaria romboédrica $R3c$ se obtuvo a partir de la celda unitaria hexagonal $R3c$ con una transformación lineal (anexo B).

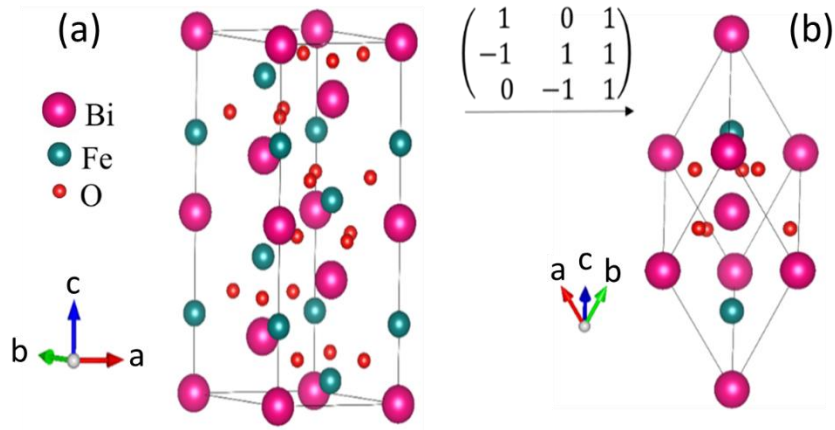


Figura 14. Celda unidad del BFO correspondiente al sistema (a) hexagonal y (b) romboédrico.

La Figura 15 muestra los valores de la diferencia de energía en función de E_{cut} con diferentes pseudopotenciales. Con el criterio de que la variación de energía del sistema fuese del orden de 0.05 eV, obtuvimos los valores óptimos de E_{cut} de 45 Ry para LDA-uspp (Figura 15a), 40 Ry para PBEsol-uspp (Figura 15b), 40 Ry para PBE-uspp (Figura 15c) y 75 Ry para PBE-paw (Figura 15d). Teniendo en cuenta el valor óptimo de E_{cut} obtenido anteriormente, se calculó la energía del sistema con diferentes mallas de puntos- k . La Figura 16 muestra que la energía del sistema no varía con la variación de la malla de puntos- k con diferentes pseudopotenciales. Se eligió la malla de puntos- k más pequeña $3 \times 3 \times 3$ para tener un costo computacional menor. Por lo tanto, las condiciones óptimas finales de E_{cut} y de puntos- k son las que se muestran en la Tabla 2.

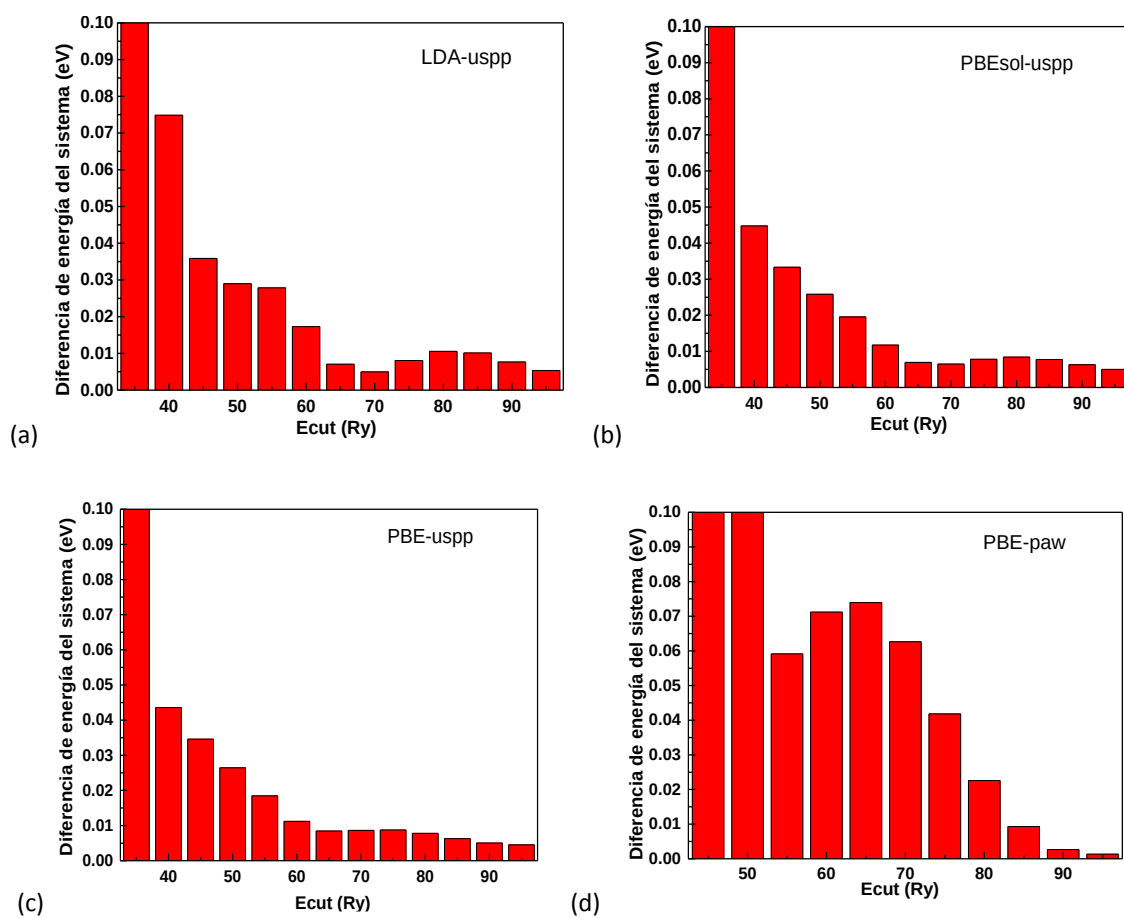


Figura 15. Diferencia de energía del sistema en función de Ecut con diferentes pseudopotenciales: (a) LDA-uspp, (b) PBEsol-uspp, (c) PBE-uspp y (d) PBE-paw.

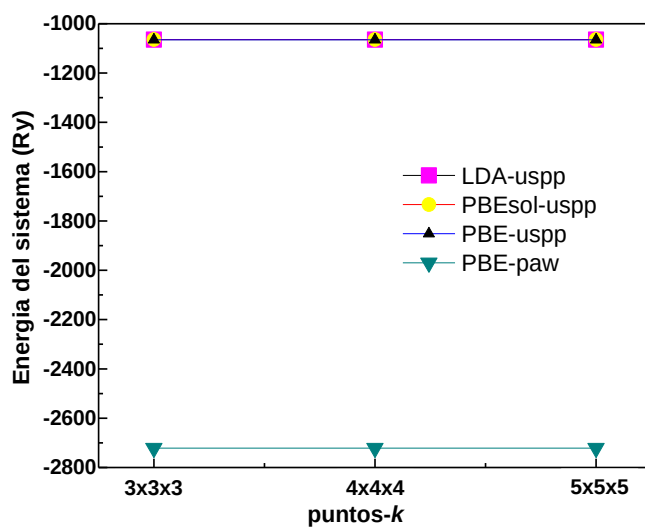


Figura 16. Dependencia de la energía del sistema BFO romboédrico con la variación de las mallas k para diferentes pseudopotenciales.

Tabla 2. Valores óptimos finales de E_{cut} y la malla de puntos-k para diferentes pseudopotenciales.

	E_{cut} (Ry)	la malla de puntos-k
LDA-uspp	45	3 x 3 x 3
PBEsol-uspp	40	3 x 3 x 3
PBE-uspp	40	3 x 3 x 3
PBE-paw	75	3 x 3 x 3

De acuerdo con otros autores, el valor del gap directo del BFO se encuentra entre 2.3 a 2.8 eV mientras el valor del gap indirecto se reporta entre 0.4 y 1.0 eV, menores comparado con el gap directo. (Catalan y Scott, 2009) Además el valor del momento magnético del Fe reportado experimentalmente es de $4 \mu_B$ (Fischer et al., 1931). Nosotros usamos tales valores como criterio para elegir el pseudopotencial que nos permita obtener valores calculados del bandgap y el momento magnético de los iones de Fe lo más aproximado al valor experimental reportado. La Tabla 3 muestra los valores del momento magnético del ion de Fe y del bandgap directo e indirecto con la variación del potencial de Hubbard U empleando los pseudopotenciales LDA-uspp, PBE-uspp, PBEsol-uspp y PBE-paw. Se observa que la diferencia de energía del BFO en bulto con ordenamientos antiferromagnéticos y ordenamientos ferromagnéticos, ΔE_{AFM-FM} , mantiene un valor negativo para diferentes valores de U indicando que el BFO es más estable con el ordenamiento antiferromagnético. Este resultado concuerda con los reportes experimentales en que el BFO en bulto es antiferromagnético. Además, se observa que cuando usamos el pseudopotencial PBE-paw con $U_{Fe} = 5$ eV, el momento magnético Fe es de $4.07 (\mu_B)$, el gap directo $E_g = 2.44$ (eV) y el gap indirecto $E_g = 2.16$ (eV) cuyos valores son más cercanos a los valores experimentales reportados. (Catalan y Scott, 2009)

Tabla 3. Valores del momento magnético del ion de Fe y valores de la energía del gap directo e indirecto en función de potencial Hubbard U, para los pseudopotenciales LDA-uspp, PBE-uspp, PBEsol-uspp y PBE-paw.

U (eV)	LDA-uspp			
	Momento magnético (μ_B)	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)	ΔE_{AFM-FM}
0	3.686	0.747	0.733	-0.702
1	3.851	1.132	1.113	-0.809
2	3.959	1.501	1.477	-0.727
3	4.038	2.038	1.890	-0.640
4	4.104	2.145	2.056	-0.571
5	4.159	2.427	2.492	-0.515
6	4.211	2.675	2.624	-0.467
7	4.257	2.970	2.779	-0.425
8	4.300	3.136	2.826	-0.388
9	4.342	3.063	2.853	-0.353

10	4.382	3.107	2.614	-0.319
U (eV)	PBEsol-uspp			
	Momento magnético (μ_B)	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)	ΔE_{AFM-FM}
0	3.796	0.953	0.936	-0.827
1	3.923	1.341	1.320	-0.779
2	4.015	1.710	1.681	-0.679
3	4.087	2.048	1.961	-0.602
4	4.148	2.292	2.191	-0.541
5	4.201	2.524	2.407	-0.489
6	4.250	2.837	2.679	-0.445
7	4.295	2.933	2.524	-0.405
8	4.336	3.031	2.544	-0.369
9	4.378	3.092	2.580	-0.334
10	4.418	3.140	2.616	-0.301
U(eV)	PBE-uspp			
	Momento magnético (μ_B)	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)	ΔE_{AFM-FM}
0	3.819	1.232	1.212	-0.787
1	3.941	1.400	1.378	-0.768
2	4.027	1.769	1.741	-0.673
3	4.096	2.088	2.001	-0.600
4	4.154	2.332	2.231	-0.541
5	4.205	2.564	2.444	-0.491
6	4.253	2.784	2.483	-0.448
7	4.296	2.946	2.508	-0.410
8	4.336	3.007	2.813	-0.374
9	4.377	3.056	2.560	-0.340
10	4.416	3.103	2.599	-0.307
U(eV)	PBE-paw			
	Momento magnético (μ_B)	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)	ΔE_{AFM-FM}
0	3.7085	0.929	0.911	-0.782
1	3.7085	0.937	0.906	-0.782
2	3.9061	1.59	1.565	-0.753
3	3.9696	1.936	1.856	-0.686
4	4.0201	2.182	2.091	-0.634
5	4.0667	2.440	2.163	-0.591
6	4.1051	3.203	2.515	-0.557
7	4.1387	2.563	2.093	-0.528
8	4.1657	2.513	2.045	-0.503
9	4.1904	2.473	2.009	-0.480
10	4.2115	2.435	1.976	-0.459

Capítulo 3. Estudio del compuesto BiFeO_3 en bulto

El objetivo de este capítulo es el estudio teórico sobre la posibilidad y la estabilidad de la coexistencia de un ordenamiento ferromagnético (FM) con el ordenamiento ferroeléctrico (FE) del BiFeO_3 (BFO) en bulto, en comparación con el ordenamiento antiferromagnético (AFM) natural, basado en la evidencia experimental de la coexistencia a temperatura ambiente del ordenamiento FE-FM obtenido en heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. (Ramírez-Camacho et al., 2017) Para esto, se construyó una celda unitaria de 40 átomos utilizando los parámetros estructurales reportados en dichos estudios previos. Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del BFO se calcularon con el formalismo DFT + U mientras, la polarización espontánea fue calculada por medio de la Teoría Moderna de la Polarización. Se realizó un análisis detallado de la estructura cristalina, los enlaces químicos y los requisitos de la estructura electrónica para la coexistencia de FE-FM en el BFO utilizando la combinación de diferentes representaciones como densidad de estados, estructura de banda, densidad de electrones, función de localización de electrones y el orbital molecular.

3.1 Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios se realizaron utilizando la DFT implementada en el paquete Quantum-Espresso. (Giannozzi et al., 2009) Se utilizó el método del proyector de onda aumentada (PAW) para describir el pseudopotencial del *core*. La aproximación del gradiente generalizado (GGA) basada en la función de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) se usó para considerar los efectos de intercambio-correlación. Para una descripción de los pseudopotenciales, se seleccionaron 15 electrones de valencia para el Bi ($5d^{10}6s^26p^3$), 16 para el Fe ($3s^23p^63d^64s^2$) y 6 para el O ($2s^22p^4$).

Se utilizó un valor de energía de corte de onda plana de 75 Ry en todos los cálculos. Todas las posiciones atómicas y las constantes de red se optimizaron hasta que la magnitud de la energía residual y la fuerza que actúa sobre cada átomo fuera menor que 10^{-4} Ry/átomo y 10^{-3} Ry/a.u., respectivamente. Las mallas de puntos-*k* de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 3$ y $9 \times 9 \times 9$ se usaron para la optimización de la geometría y los cálculos de la estructura electrónica, respectivamente. Teniendo en cuenta la fuerte repulsión coulombiana entre los estados *d* localizados del Fe, utilizamos la aproximación GGA + U para describir los efectos de correlación en los óxidos de metales de transición. Como fue establecido en el epígrafe 2.5, el

valor óptimo de U para el Fe es de 5 eV, lo que garantiza una magnitud de la magnetización y valores de la energía del bandgap similar a los reportados experimentalmente (Tabla 3). Para el cálculo de los momentos magnéticos sólo la contribución del espín se ha considerado.

3.2 Resultados y discusión

La celda unitaria del BFO (grupo espacial #161- $R3c$) se representa en la Figura 17a, utilizando los ejes hexagonales con parámetros de red $a_H = b_H = 5.615 \text{ \AA}$ y $c_H = 14.065 \text{ \AA}$ reportados por Ramírez-Camacho et al. (2017) con las posiciones de Wyckoff Bi $6a$ (0.00000, 0.00000, 0.00000), Fe $6a$ (0.00000, 0.00000, 0.2207), O $18b$ (0.44280, 0.01870, 0.92000), donde tanto el Bi^{3+} y el Fe^{3+} poseen coordinación seis. (Kubel y Schmid, 1990)

Para explicar mejor el ordenamiento FM observado experimentalmente en películas delgadas de BFO, (Ramírez-Camacho et al., 2017) hemos empleado una nueva celda romboédrica aquí llamada celda de construcción (CC) e ilustrada en la Figura 17b. La celda CC contiene 40 átomos (8 Bi, 8 Fe y 24 O) y se obtuvo de la celda hexagonal mediante transformación lineal (anexo B) usando el programa VESTA (Momma y Izumi, 2011). La celda CC fue construido siguiendo la orientación preferencial $(012)_H$ de las películas delgadas de BFO reportada en el mencionado trabajo. Los nuevos parámetros obtenidos para la celda CC son $a_{CC} = b_{CC} = c_{CC} = 8.0011 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 89.14^\circ$, y como se muestra en la Figura 17b el plano $(002)_{CC}$ corresponde con el plano de orientación $(012)_H$. Además, la celda CC contiene la simetría romboédrica del BFO, ilustrada en la Figura 17c, donde la dirección $[111]$ de la celda romboédrica coincide con la dirección $[111]_{CC}$ de la celda CC que a su vez se corresponde con la dirección $[001]_H$ de celda hexagonal. Las posiciones de los iones Fe^{3+} y Bi^{3+} en la dirección $[111]_{CC}$ con sus vecinos de oxígeno más cercanos se muestran en la Figura 17d; donde los octaedros de BiO_6 no se ilustran para mayor claridad. Así, las Figuras 17c y 17d muestran qué tan lejos están los modelos cúbicos o pseudocúbicos de la perovskita más usados en la literatura para el BFO respecto de la estructura real del BFO.

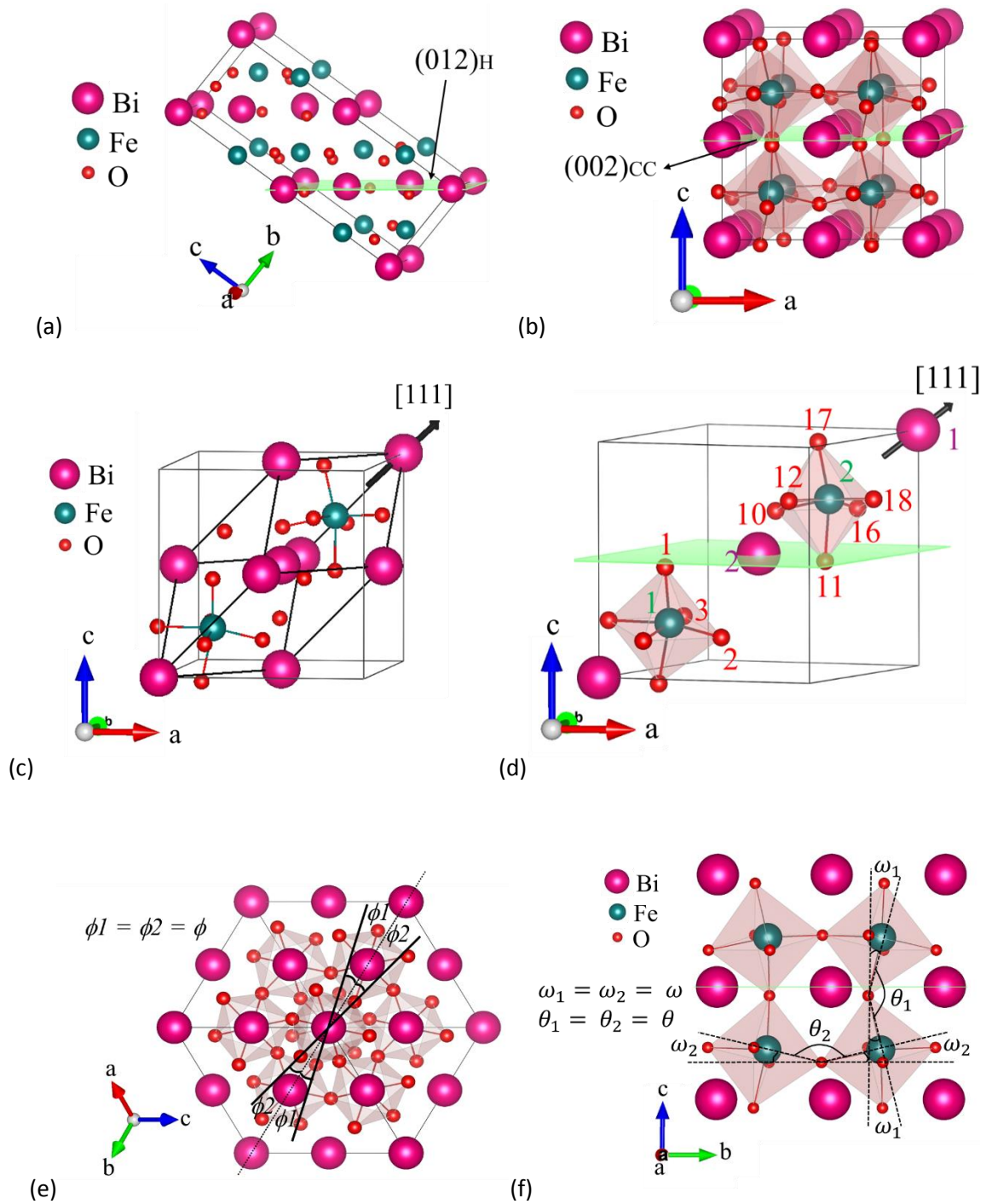


Figura 17. Celdas del BFO: (a) hexagonal, (b) celda de construcción (CC) y (c) romboédrica contenida en CC. (d) átomos de Bi y octaedros de FeO_6 en la dirección $[111]$, (e) el ángulo de rotación ϕ con respecto a la dirección $[111]$, y (f) ángulos de inclinación de los octaedros (ω) y ángulos de enlace Fe-O-Fe (θ) con respecto a direcciones paralelas a b_{cc} y c_{cc} .

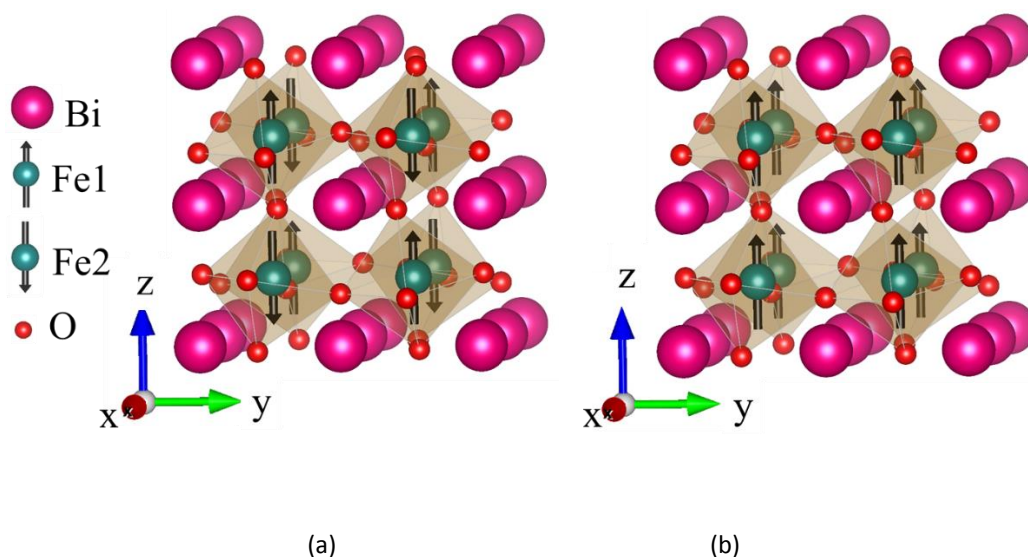


Figura 18. Celda de construcción BFO con ordenamiento (a) AFM-G y (b) FM.

La estructura CC se relajó teniendo en cuenta los ordenamientos antiferromagnético de tipo G (AFM-G, caso CC-AFM) reportado para el compuesto BFO y ferromagnético (caso CC-FM), con un arreglo colineal de los momentos magnéticos, como se muestra en la Figura 18a y 18b, respectivamente. La energía total obtenida para ambos ordenamientos, usando los parámetros optimizados, tiene valores similares de -10883.89 Ry para el ordenamiento AFM-G y -10883.75 Ry para el ordenamiento FM. En este trabajo, a diferencia de los estudios teóricos mencionados anteriormente sobre los orígenes del ferromagnetismo débil en el BFO, donde es obligatorio usar correcciones de los acoplamientos de espín-órbita y de no colinealidad, en nuestro cálculo no incluimos la interacción espín-órbita lo cual nos permite ignorar los efectos de la inclinación (del inglés “canting”) de los momentos magnéticos; que además, no son significativos ni para el ordenamiento AFM-G ni para el ordenamiento FM considerado. Los resultados obtenidos del cálculo usando la aproximación del campo auto-consistente, tomando en cuenta las correcciones de los acoplamientos espín-órbita y la no colinealidad de la disposición del momento magnético para el ordenamiento FM, son reportados en la Tabla 16 (Anexo D) y se comparan con los aquellos valores obtenidos para la disposición colineal. Los resultados demuestran que la contribución del acoplamiento de espín-órbita es mínima y, por lo tanto, se pueden ignorar los efectos de la inclinación del espín en correspondencia con las consideraciones de Neaton et al. (2005) para el ordenamiento AFM-G.

Después de la relajación estructural, los valores obtenidos de los parámetros de red, las distancias de enlace y los ángulos ϑ , ω , y φ para los casos AFM-G y FM se muestran en la Tabla 4, y se comparan con

aquellos valores obtenidos a partir de los parámetros experimentales reportados por Ramírez-Camacho et al. (2017), para aquellas películas delgadas de BFO (con un grosor de 140 nm) que mostraron un comportamiento AFM. Los valores obtenidos para el caso AFM-G están en buena correspondencia con los reportados por estudios previos representativos, como los de Kubel y Schmid, 1990, en un cristal monodominio de BFO; por Neaton et al. (2005), sobre valores teóricos de DFT; y aquellos valores promedio experimentales reportados por Wei et al. (2017) en la cerámica. Por otro lado, los valores del ángulo de la red $\alpha = 89.30^\circ$ para el caso AFM-G y 89.16° para el caso de FM son más altos que el valor experimental de 89.14° ; sin embargo, son diferentes entre sí estableciendo una distinción entre los ordenamientos magnéticos. Estas diferencias de los parámetros de red entre los casos AFM-G y FM, están fuertemente relacionadas con las variaciones en las distancias de enlace, los ángulos de enlace y las distorsiones octaédricas, que afectan aún más las propiedades multiferroicas del BFO. (Wei et al., 2017)

La Tabla 4 resume los valores promedio del ángulo de rotación ϕ de los octaedros FeO_6 respecto a la dirección [111] (Figura 17e), el ángulo de inclinación ω del octaedro FeO_6 con respecto a las direcciones paralelas a b_{CC} y c_{CC} , el ángulo ϑ de los enlaces Fe-O-Fe (Figura 17f), y las distancias entre los diferentes iones Fe^{3+} , Bi^{3+} y O^{2-} (numerados según en la Figura 17d) de los casos AFM y FM después de la relajación estructural. El ángulo ω está relacionado con el ángulo ϑ como $(\pi - \vartheta) / 2$. (Medarde et al., 1995) Como se puede observar en la Tabla 4, CC-FM aumenta ligeramente su grado de distorsión romboédrica (mayor a y menor α) en la dirección [111] respecto a CC-AFM. Además, al comparar las longitudes de los enlaces Fe-O y los valores de ϑ , ω y ϕ , se observa un cambio significativo en la distorsión del octaedro de FeO_6 entre los casos de AFM-G y FM. Sin embargo, los octaedros BiO_6 no exhiben cambios significativos en las distancias de enlace entre ambos casos. Con esto, la disminución del ángulo de Fe-O-Fe y el correspondiente aumento de los ángulos de inclinación y rotación de los octaédros FeO_6 de $\vartheta = 152.51^\circ$, $\omega = 13.74^\circ$, y $\phi = 13.91^\circ$ para el caso AFM-G, a los valores de $\vartheta = 150.96^\circ$, $\omega = 14.52^\circ$ y $\phi = 14.31^\circ$ para el ordenamiento FM, son cambios que pueden ser significativos y esenciales para explicar la posibilidad y estabilidad de la coexistencia de FM-FE en el BFO. En particular, la disminución del ángulo del enlace Fe-O-Fe para la celda CC-FM está en buena correspondencia con la aparición de ferromagnetismo en clusters de BFO con la disminución del valor de ϑ . (Modak et al., 2016) Además, un desplazamiento asimétrico de los cationes Fe^{3+} y Bi^{3+} es observado a lo largo de la misma dirección [111] que genera la propiedad ferroeléctrica. Comparando los casos de AFM-G y FM, tales desplazamientos de cationes son similares en ambos casos (vea las relaciones $d(\text{Bi1-Fe2})/d(\text{Fe2-Bi2})$ en la Tabla 4) lo que lleva a valores similares de la polarización espontánea en la dirección [111]. Esto último será discutido más adelante.

Tabla 4. Parámetros de red y distancias interatómicas (en Å), y valores promedios del ángulo θ de los enlaces Fe-O-Fe, del ángulo de inclinación ω y del ángulo de rotación ϕ de los octaedros FeO_6 para las celdas de construcción relajadas con ordenamientos AFM y FM en comparación con aquellos parámetros calculados de los valores experimentales reportados para películas delgadas de BFO. (Ramírez-Camacho et al., 2017)

	Experimental	AFM <i>R3c</i>	FM <i>R3c</i>
$a = b = c$	8.0011	8.0410	8.0748
$\alpha = \beta = \gamma$	89.14°	89.30°	89.16°
$d(\text{Fe}_2\text{-O}_{16}, \text{O}_{17}, \text{O}_{18})$	1.9735	2.0093	2.0028
$d(\text{Fe}_2\text{-O}_{10}, \text{O}_{11}, \text{O}_{12})$	2.1314	2.1296	2.1676
$d(\text{Bi}_2\text{-O}_{10}, \text{O}_{11}, \text{O}_{12})$	2.2948	2.3361	2.3282
$d(\text{Bi}_2\text{-O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3)$	2.5274	2.4856	2.4882
$d(\text{Bi}_1\text{-Bi}_2)$	7.0325	7.0486	7.0944
$d(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2)$	7.0325	7.0486	7.0944
$d(\text{Bi}_1\text{-Fe}_2)$	3.9274	3.9356	3.9493
$d(\text{Fe}_2\text{-Bi}_2)$	3.1051	3.1130	3.1451
$d(\text{Bi}_1\text{-Fe}_2)/d(\text{Fe}_2\text{-Bi}_2)$	1.2648	1.264	1.256
Ángulo Fe-O-Fe, ϑ	154.09°	152.51°	150.96°
Ángulo de inclinación FeO_6 , ω	12.96°	13.74°	14.52°
Ángulo de rotación FeO_6 , ϕ	12.31°	13.91°	14.31°

La Figura 19 muestra la densidad de estados total (TDOS) y algunas parciales (PDOS) seleccionadas para los casos del CC-AFM (Figuras 19a y 19b) y CC-FM (Figuras 19c y 19d), respectivamente. Como puede verse en la Figura 19a, las distribuciones de espín-arriba y espín-abajo son iguales y la TDOS es completamente simétrica en correspondencia con el arreglo AFM-G de los momentos magnéticos de Fe^{3+} (Figura 18a). El análisis de PDOS muestra la hibridación entre los estados Bi-6*p* y O-2*p* en la banda de valencia (BV) por debajo del nivel de Fermi y en la banda de conducción (BC) por encima del nivel de Fermi; sin embargo, cerca del nivel de Fermi, la participación de los estados Bi-6*p* es prácticamente insignificante (Tabla 5). Mientras tanto, los electrones Bi-6*s* del par aislado están en su mayoría en el intervalo entre -10 eV a -8.5 eV y con menor presencia cerca del nivel de Fermi, indicando el carácter localizado de estos estados electrónicos. (Neaton et al., 2005; Ravindran et al., 2006) Por otro lado, se observa una fuerte hibridación entre los orbitales Fe-3*d* y O-2*p* en todos los rangos de energía de la BV y BC. Sin embargo, como se puede observar en la PDOS de los orbitales moleculares (OM) para los iones Fe (Figura 19b), mientras los estados t_{2g} , 4*s* y 4*p* ocupados más bajo dentro de la BV indican el carácter iónico, los orbitales moleculares (OM)

ocupados más arriba en la propia BV y cerca del nivel de Fermi están dominados por los orbitales e_g indicando la presencia de un alto grado de semicovalencia en los enlaces Fe-O en correspondencia con las predicciones de las teorías de Goodenough y el efecto pseudo Jahn Teller (PJTE, del inglés Pseudo Jahn Teller Effect). (Goodenough, 1955; Bersuker, 2012).

Cuando los metales de transición forman un octaedro con los oxígenos, en este caso FeO_6 , los tres orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} del Fe-3d situados entre los ejes X, Y y Z forman el grupo de menor energía t_{2g} , mientras que los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ situados a lo largo de los ejes X, Y y Z forman el grupo de mayor de energía e_g , es decir, el orbital 3d del Fe se separa en dos grupos e_g y t_{2g} con una diferencia de energía que se suele llamar Δ_{oct} .

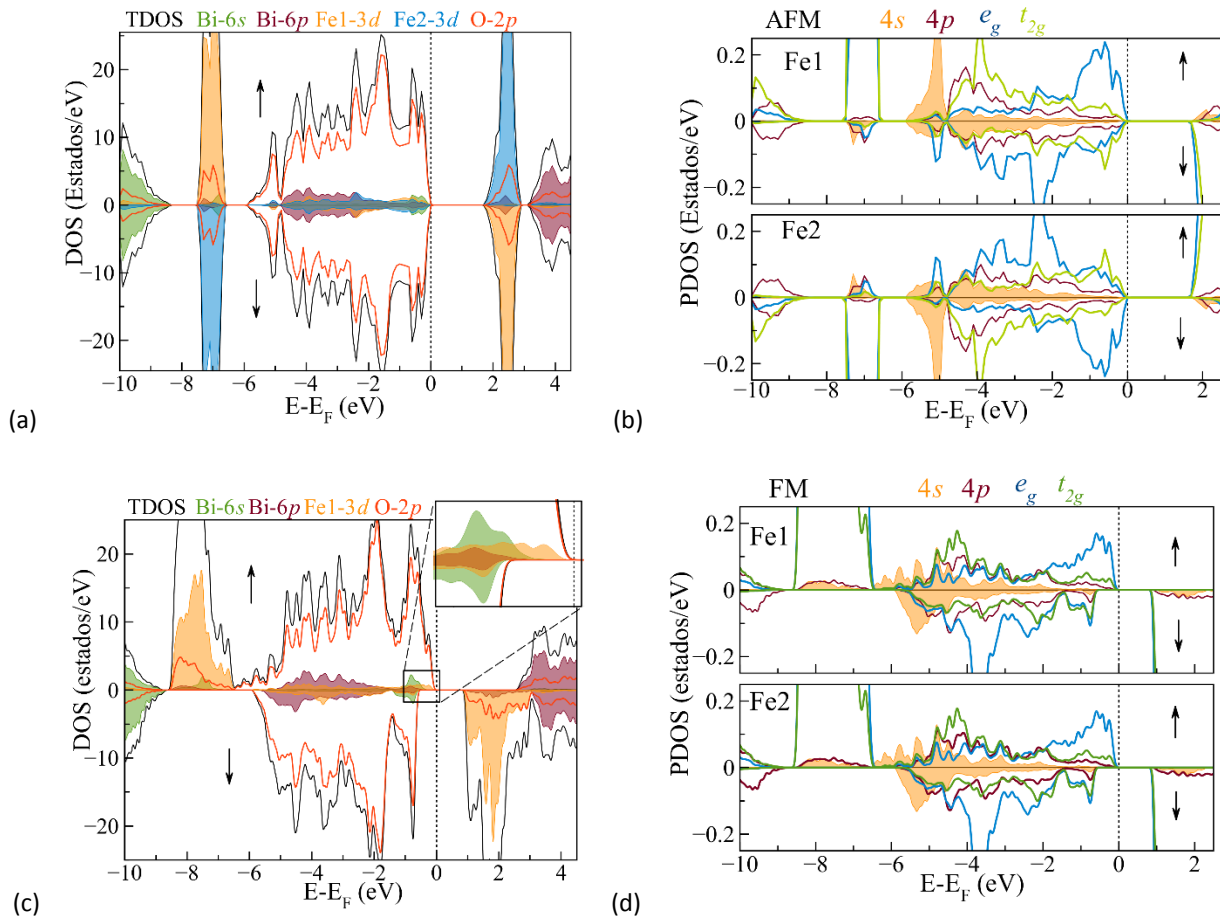


Figura 19. Densidad de estados electrónicos TDOS y PDOS seleccionadas de las configuraciones (a) BFO-AFM (c) BFO-FM. PDOS de los orbitales moleculares t_{2g} , e_g , $4s$ y $4p$ de los iones de Fe para (b) BFO-AFM y (d) BFO-FM.

Como puede apreciarse, el máximo de la banda de valencia (nivel HOMO) está dominado por los estados O-2p, mientras que el mínimo de la banda de conducción (nivel LUMO) está dominado principalmente por los estados Fe-3d. De este modo, la energía del bandgap se establece principalmente por los orbitales O-2p y Fe-3d. Por lo tanto, el ordenamiento antiferromagnético puede explicarse por el intercambio indirecto o las interacciones de super-intercambio entre los iones Fe mediadas por los iones de oxígeno entre ellos. (Goodenough, 1955; Blundell, 2007)

Tabla 5. Valores cerca del nivel de Fermi de las PDOS seleccionadas para los ordenamientos AFM-G y FM.

Orbital molecular	AFM (State/eV)	FM (State/eV)
Bi-6p	0.0346	0.0043
Bi-6s	0.2850	0.0044
Fe1-3d	0.1960	0.2460
Fe2-3d	0.1960	
O-2p	3.4800	2.2300

Como se esperaba en el caso de CC-FM, la distribución TDOS (Figura 19c) no es simétrica para los estados de espín-arriba y espín-abajo, lo cual es más notable cerca del nivel de Fermi donde una sub-banda, esencialmente de los electrones de Fe-3d y O-2p con solo espín-arriba, está bien definida (Figura 19c). A su vez, el análisis de PDOS muestra que la contribución de los estados Bi-6s y Bi-6p hibridados es prácticamente cero cerca del nivel de Fermi (Tabla 5). Al igual que en el caso AFM, los resultados de TDOS y PDOS para el caso FM confirman que el bandgap se establece principalmente por los orbitales O-2p y Fe-3d pero con diferentes valores de energía del bandgap para electrones con espín opuesto. Por su parte, los estados del par aislado 6s se localizan en el intervalo entre -10 eV a -8.5 eV pero sin su presencia cerca del nivel de Fermi. Mientras que los OM ocupados más arriba en la propia BV y cerca del nivel de Fermi están dominados sólo por los orbitales e_g con espín-arriba (Figura 19d), que exhiben un mayor grado de covalencia en los enlaces Fe-O y, además, pudieran provocar el cambio e intercambio de valencia de los iones Fe a través de interacciones de intercambio. Dichas diferencias pueden asociarse a la mayor distorsión del octaedro de FeO₆ para el caso de FM (Tabla 4), que aumenta la separación de la energía de los orbitales degenerados t_{2g} y e_g , y reduce la energía del gap entre la BV y la BC. (Goodenough, 1955; Blundell, 2007) Por lo tanto, el ordenamiento ferromagnético se puede explicar por el acoplamiento paralelo del momento magnético de los iones de Fe mediante interacciones del super-intercambio o doble-intercambio entre los iones de Fe que están mediadas por los iones de oxígeno entre ellos. (Goodenough, 1955; Blundell, 2007)

La Figura 20 ilustra la estructura de la banda electrónica para ambos ordenamientos magnéticos. En el caso AFM-G (Figura 20a) no se distinguen diferencias entre las bandas de espín-arriba y espín-abajo, con valores obtenidos de 2.2 eV para el gap directo y 1.9 eV para el gap indirecto, que concuerdan con los reportados experimentalmente. (Catalan y Scott, 2009) Sin embargo, para la celda CC-FM (Figura 20b), los estados con espín-arriba y espín-abajo se caracterizan por los valores del gap directo de 2.8 eV y 1.7 eV, y los valores del gap indirecto de 1.7 eV y 1.6 eV, respectivamente. Dicha estructura de banda de energía compleja ilustrada en las Figuras 19c y 20b, permite predecir que el BFO-FM tiene potenciales aplicaciones como semiconductor magnético, especialmente en los inversores de espín para Espintrónica.

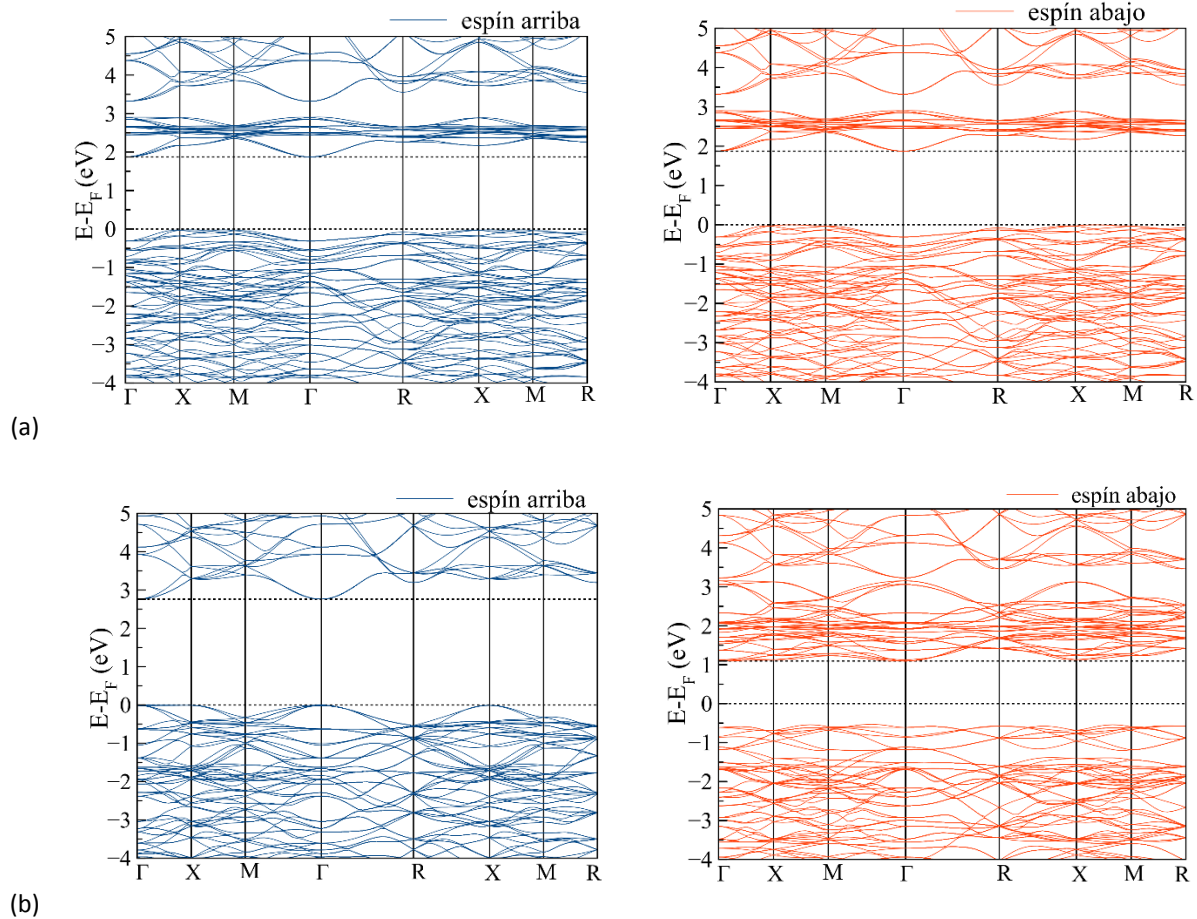


Figura 20. Estructura de bandas de estados espín-arriba y espín-abajo de las configuraciones (a) BFO-AFM y (b) BFO-FM.

La Tabla 6 muestra los valores de los momentos magnéticos de los iones Bi^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} para los ordenamientos AFM-G y FM. En el caso del AFM-G, el momento magnético local del Bi^{3+} es muy pequeño ($\pm 0.002 \mu_B$), ya que el Bi^{3+} es fuertemente diamagnético. (Sui et al., 2015) El ion Fe^{3+} tiene un momento magnético de $\pm 4.10 \mu_B$, $0.23 \mu_B$ menos que el valor experimental de $4.33 \mu_B$ reportado para el BFO a 4.2 K

(Fischer et al., 1980) y $0.10 \mu_B$ más alto que el reportado de $4.0 \mu_B$ a 293 K (Fischer et al., 1980). La disminución del momento magnético respecto a los $5 \mu_B$ correspondiente al estado de alto espín del Fe^{3+} se asocia con la fuerte hibridación entre los orbitales $\text{Fe-}3d$ y $\text{O-}2p$. El momento magnético de oxígeno de $0.04 \mu_B$ es aproximadamente dos órdenes de magnitud más pequeño que el de Fe^{3+} , lo que confirma que los iones Fe^{3+} son la principal fuente de magnetismo en el BFO.

Para el caso FM, el momento magnético del Fe^{3+} aumenta a $4.23 \mu_B$ junto con el aumento en el momento magnético a $0.25 \mu_B$ y $0.014 \mu_B$ para el O^{2-} y el Bi^{3+} , respectivamente. Este incremento en los momentos magnéticos puede ser fuertemente asociado con los cambios de la distorsión octaédrica con respecto al caso AFM, y con el aumento del grado de covalencia de los enlaces $\text{Fe-}3d$ con electrones de espín polarizados como se mencionó anteriormente, que permiten interacciones de intercambio ferromagnético.

Tabla 6. Momentos magnéticos (μ_B) de los iones Bi^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} para la celda CC con ordenamientos AFM-G y FM.

	AFM-G	FM
Bi^{3+}	± 0.002	0.014
Fe^{3+}	± 4.10	4.23
O^{2-}	± 0.04	0.25

El origen de la ferroelectricidad en materiales como el BFO está estrechamente relacionado con la naturaleza de los enlaces, el grado de distorsión y la asimetría de la estructura electrónica. (Ravindran et al., 2006) Para esto, el análisis de diferentes representaciones como la densidad electrónica, la función de localización electrónica (ELF, del inglés electron localization function) y los orbitales moleculares son muy útiles.

Las Figuras 21a y 22a muestran la densidad electrónica proyectada en el plano $(\bar{1}01)_{CC}$ para los casos AFM-G y FM, respectivamente, donde una pequeña densidad de carga compartida entre el ion O^{2-} y los iones Bi^{3+} y Fe^{3+} puede ser observada. La naturaleza direccional de la distribución de carga entre los iones Fe^{3+} y O^{2-} confirma la presencia de semicovalencia y/o covalencia en los enlaces Fe-O , (Ravindran et al., 2006) como se discutió anteriormente en el análisis de TDOS y PDOS, y se atribuye a los electrones que ocupan los OM más altos cerca del nivel de Fermi por la interacción de super-intercambio o doble intercambio entre los estados $\text{Fe-}e_g$ y $\text{O-}2p$. (Ravindran et al., 2006; Goodenough, 1955; Bersuker, 2012; Blundell, 2007) Por otra parte, las Figuras 21b y 22b muestran la ELF proyectada en el plano $(\bar{1}01)_{CC}$ para los casos AFM-G

y FM, respectivamente, la cual es asimétrica alrededor de los iones Bi^{3+} como resultado de la presencia del *par-aislado* correspondiente a los orbitales Bi-6s. (He et al., 2015) Dicha distribución asimétrica de la carga del *par-aislado*, expresada por el lóbulo sobre la dirección [111] en las Figuras 21b y 22b, es la causa principal de la gran contribución de la polarización espontánea que se establece a lo largo de la dirección [111]. (Ravindran et al., 2006)

En la Figura 23a, se describe el OM en el nivel de Fermi para el caso AFM-G, proyectado en el plano $(\bar{1}01)_{\text{cc}}$ correspondiente a los orbitales Fe-3d, O-2p y Bi-6s. En la figura es posible identificar nuevamente la presencia de una distribución de carga no uniforme en la dirección [111] que se atribuye especialmente al *par-aislado* Bi-6s. Sin embargo, para el caso FM (Figura 23b), el OM en el nivel de Fermi muestra un comportamiento diferente sin la presencia del *par-aislado*, en correspondencia con el análisis de PDOS (Figura 19c y la Tabla 5) donde hemos observado que la contribución de los estados Bi-6s y Bi-6p es prácticamente nula cerca del nivel de Fermi.

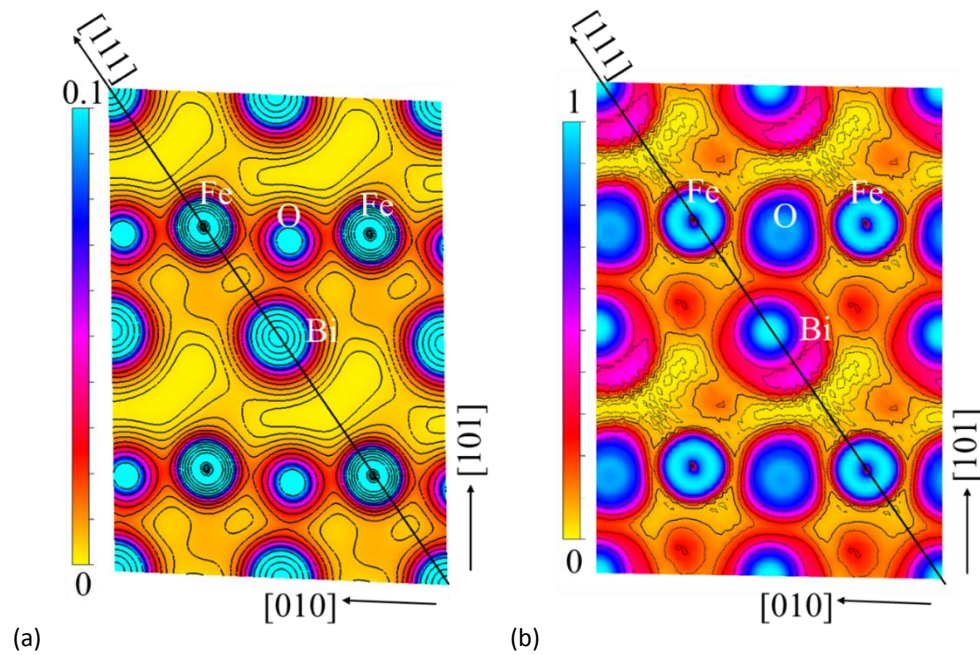


Figura 21. (a) Densidad de electrones y (b) ELF proyectadas en el plano $(\bar{1}01)_{\text{cc}}$ para el caso AFM-G.

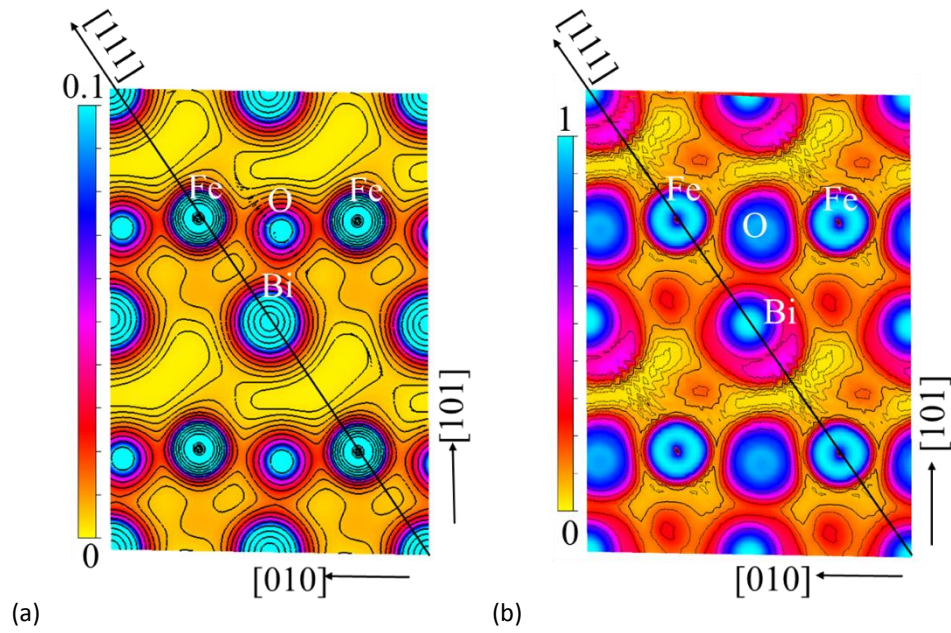


Figura 22. (a) Densidad electrónica y (b) ELF proyectadas en el plano $(\bar{1}01)_{cc}$ para el caso de FM.

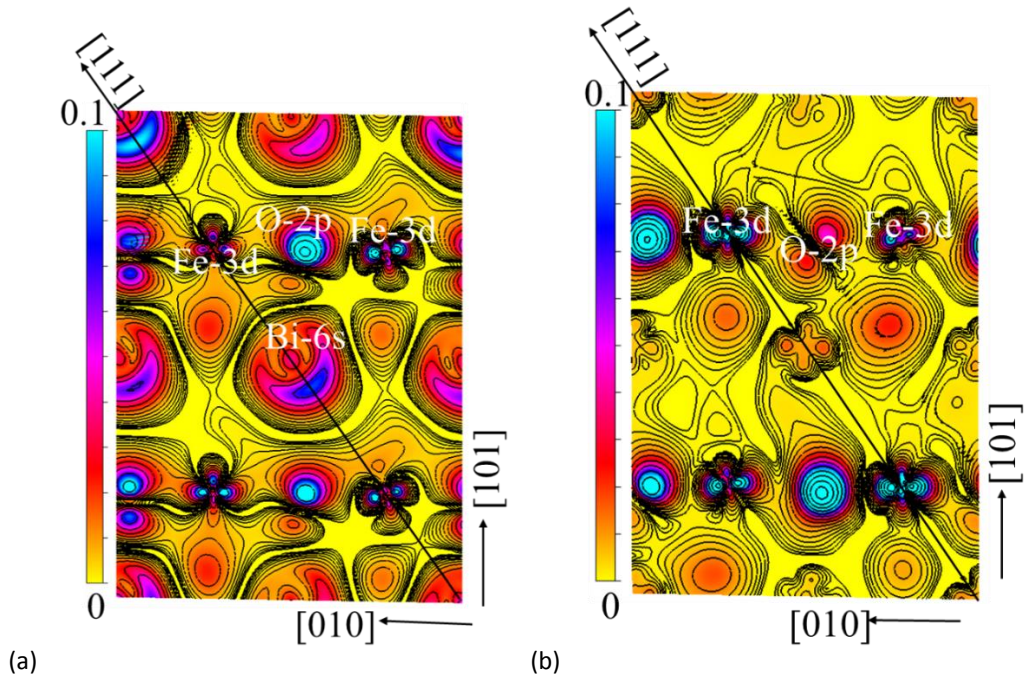


Figura 23. Las imágenes de los orbitales moleculares (OM) correspondientes al nivel de Fermi, proyectados en el plano $(\bar{1}01)_{cc}$ de las celdas (a) AFM-G y (b) FM.

Finalmente, la $\mathbf{P}_s$ se calcula usando la teoría moderna de polarización (Resta y Vanderbilt, 2007). En esta teoría, la polarización espontánea de un cristal FE se define como la diferencia de polarización

ΔP a largo de un camino adiabático desde su estructura de referencia centrosimétrica (λ_0) a la estructura polarizada espontáneamente (λ_1). El resultado central de este enfoque mecano-cuántico es el cálculo de la contribución electrónica de la polarización empleando la estructura electrónica. Así, la polarización total para cada estructura λ puede ser expresar como:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \mathbf{P}_{el}(\lambda) + \mathbf{P}_{ion}(\lambda), \quad (40)$$

y por lo tanto,

$$\mathbf{P}_S = \Delta \mathbf{P} = [\mathbf{P}_{el}(\lambda_1) - \mathbf{P}_{el}(\lambda_0)] + \Delta \mathbf{P}_{ion} \quad (41)$$

donde

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_s Z_s^{ion} \mathbf{r}_s \quad (42)$$

es la contribución iónica clásica en el volumen de la celda unitaria Ω , que surge de las cargas puntuales positivas eZ localizadas en las posiciones atómicas $\mathbf{r}_s$. La contribución electrónica $\mathbf{P}_{el} = \sum_n^{occ} \mathbf{P}_n$ en el espacio discreto k se calcula usando el formalismo de la fase Berry donde la contribución $\mathbf{P}_n$ a $\mathbf{P}_{el}$ de la banda n es dado por

$$\mathbf{P}_n = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{\Omega} \sum_j \varphi_{n,j} \mathbf{R}_j, \quad (43)$$

$$\varphi_{n,j} = \Omega_{BZ}^{-1} \int_{BZ} d^3 \mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | -i \mathbf{G}_j \cdot \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (44)$$

donde $\mathbf{R}_j$ es un vector primitivo de la red directa correspondiente al vector primitivo de la red recíproca $\mathbf{G}_j$ en la dirección j . $\Omega_{BZ} = (2\pi)^3/\Omega$ es el volumen de la zona de Brillouin (BZ). La función $\varphi_{n,j}$ es la fase Berry para la banda n para una dirección dada j . $\mathbf{P}_n$ es sólo definido por “mod $e\mathbf{R}/\Omega$ ” siendo $\mathbf{R}$ el vector de la red en la dirección de la polarización, donde la cantidad $e\mathbf{R}/\Omega$ es definido como el cuanto de polarización. (Resta y Vanderbilt, 2007)

En este trabajo, utilizamos la estructura perovskita cúbica centrosimétrica perteneciente al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ como el estado de referencia inicial λ_0 en la trayectoria adiabática, en correspondencia con estudios experimentales previos sobre el BFO en bulto, donde se demuestra que la estructura transita desde la fase FE-romboédrica- $R3c$ a temperatura ambiente a la fase FE-ortorrómbica- $P2mm$ alrededor de los 820 °C y finalmente transita a la fase paraeléctrica (PE)-cúbica- $Pm\bar{3}m$ alrededor de los 925 °C con el parámetro de la celda $a = 3.9916 \text{ \AA}$ (Palai et al., 2008). Para los cálculos de la contribución electrónica P_{el} , utilizamos 5 cadenas simétricas que consisten en 15 puntos-k para cada canal de espín. La contribución a la polarización para cada canal de espín se calcula por separado. De este modo, la polarización total es entonces la suma de las dos contribuciones de espín y la contribución iónica. Primero, las contribuciones de la polarización iónica y la electrónica se calcularon a lo largo de los tres vectores de la red utilizando la celda de construcción con ordenamiento AFM-G y FM (Figura 18a y 18b, respectivamente) y las construidas para la estructura perovskita cúbica utilizada como referencia PE centrosimétrica (Figura 40 del anexo E).

En la Tabla 7 se reportan los valores de P_{ion} , P_{el} y P_s calculados a lo largo de la dirección [111] por celda unitaria. Como se puede observar, en los ordenamientos AFM-G y FM, los valores de la polarización espontánea son muy similares independientemente del tipo de orden magnético, y están en buena correspondencia con los reportes experimentales de Neaton et al. (2005), donde la mayor contribución de P_{el} se debe al *par-aislado* de los iones de Bi. (Ederer y Spaldin, 2005; Ravindran et al., 2006) Estos resultados confirman nuestra hipótesis sobre la posibilidad y compatibilidad de la coexistencia del ordenamiento FE y FM en el compuesto BFO siempre que se haya producido en las condiciones como las reportadas por Ramírez-Camacho et al. (2017).

Tabla 7. Valores de las polarizaciones iónica P_{ion} , electrónica P_{el} , y espontánea P_s (en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) por celda unitaria, calculados a largo de [111] para los casos AFM-G y FM usando el formalismo de la teoría moderna de polarización. P_s se calcula usando la ecuación 41 empleando la celda pararaeléctrica-cúbica- $Pm\bar{3}m$ como referencia.

Fase	P_{ion}	P_{el}	ΔP_{el}	P_s
AFM- $R3c$	4.62	173.68	86.66	91.28
FM- $R3c$	6.06	172.64	85.62	91.68
PE- $Pm\bar{3}m$	0	87.02	-	-

3.3 Conclusiones parciales

En este capítulo, se han investigado las condiciones de la estructura cristalina, el enlace químico y la estructura electrónica requeridas para que un ordenamiento FM estable pueda coexistir con un ordenamiento FE en el compuesto BFO en oposición a la coexistencia clásica de AFM-FE, basados en evidencia experimental. Las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y ferroeléctricas del BFO se calcularon con éxito usando el formalismo DFT + U utilizando el paquete computacional Quantum-Espresso.

Se ha demostrado que si el compuesto BFO se crece con la orientación preferencial (012) cómo se reportó experimentalmente, los momentos magnéticos se pueden establecer con un orden de FM estable como consecuencia de un pequeño aumento de las distorsiones romboédricas con respecto a la estructura AFM-G a través de la disminución del ángulo de los enlaces Fe-O-Fe y el aumento de los ángulos de inclinación y rotación octaédricos de FeO_6 .

El ordenamiento FM en el BFO está fuertemente relacionado con un mayor grado de covalencia en los enlaces Fe-O con los orbitales e_g con espín-arriba del Fe, que se establece mediante interacciones de intercambio indirecto como el super-intercambio y/o doble intercambio mediadas por los iones oxígenos ubicados entre los iones de Fe. La evidencia teórica y experimental apoya nuestra hipótesis sobre la coexistencia del ordenamiento de FM y FE en el BFO, abriendo nuevos caminos en la aplicación de este material multiferroico. Especialmente, las características de la estructura electrónica del posible ordenamiento FM en el compuesto BFO predicen su potencial aplicación como semiconductor magnético en inversores de espín para spintrónica.

Capítulo 4. Estudio del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en bulto

En este capítulo, utilizando el formalismo DFT + U, investigamos el efecto del orden-desorden en la ocupación del sitio A por los iones La^{3+} y Sr^{2+} sobre la estabilidad del ordenamiento ferromagnético del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en bulto con simetría $R\bar{3}c$. Para esto, construimos modelos estructurales correspondientes a la simetría romboédrica $R\bar{3}c$ y que contienen la estequiometría apropiada del compuesto, empleando dos configuraciones de celdas unitarias de 120 átomos que describen una disposición aleatoria y ordenada de la ocupación del sitio A por los iones La^{3+} y Sr^{2+} . Un análisis detallado de la estructura cristalina, los enlaces químicos, y la estructura electrónica fue realizado utilizando la combinación de diferentes representaciones como la densidad de estados electrónicos, la estructura de bandas, la densidad electrónica y la función de localización electrónica. Al mismo tiempo se presenta un análisis comparativo con los resultados experimentales y teóricos reportados previamente.

4.1 Introducción

Las manganitas lantánidas ferromagnéticas dopadas con estroncio, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, han sido ampliamente estudiadas en las últimas décadas debido a sus propiedades magnéticas especiales y de transporte de electrones. (Hwang et al., 1996; Tsui et al., 2000; Gan et al., 2011). En el caso de la composición optimizada $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ para $x = 0.333$ (LSMO), la polarización de espín es superior al 95% y la temperatura de Curie (T_c) es de ~ 370 K, lo que hace que este compuesto sea un candidato prometedor para la espintrónica como fuente de electrones de espín polarizado. (Ma et al., 2006)

En la estructura tipo perovskita ABO_3 con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, los iones La^{3+} o Sr^{2+} ocupan el sitio A y el Mn (Mn^{3+} o Mn^{4+}) ocupa el sitio B. El compuesto LSMO exhibe un estado ferromagnético por debajo de T_c , que generalmente se explica por el efecto de doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . En este proceso, los iones de Mn transfieren electrones a través de los iones de oxígeno, que se encuentran entre dos iones de manganeso con diferente valencia, con lo que se consigue un cambio simultáneo de valencias entre los Mn y con ello un ordenamiento ferromagnético de sus momentos magnéticos. (Kozlenko et al., 2004; Zener, 1951; Anderson y Hasegawa, 1955; de Gennes, 1960; Jonker y Van Santen, 1950; Goodenough, 1955).

Dentro del estado del arte, muchos trabajos teóricos se han enfocado en describir propiedades del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con estructura cúbica y/o tetragonal, (Ma et al., 2006; Vladislav et al. 2017; Ferrari et al, 2006; Banach et al., 2004; Li et al, 2015; Böttcher y Henk, 2013) Borisov et. al. (2017) obtuvieron un bandgap de carácter medio-metálico en el canal de espín-abajo para el $\text{PbTiO}_3/\text{LSMO}$ usando la estructura tetragonal para el compuesto LSMO. Ferrari et. al. (2006) utilizaron la estructura pseudocúbica para el LSMO y concluyeron que la aproximación del gradiente generalizado (GGA) permite una mejor descripción de la estructura y las propiedades electrónicas del sistema LSMO, es decir, reproducen el carácter medio-metálico en el LSMO con constantes de red correspondientes con el experimento. Banach et al. (2004) utilizaron la corrección de auto-interacción local de la densidad de espín (SIC-LSD) y empleando el modelo cúbico del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ se obtuvo un estado medio-metálico provocado por el ion Mn^{3+} , mientras que con el ion Mn^{4+} se comporta como un estado metálico. Ma et al. (2006) emplearon la aproximación GGA conjuntamente con el potencial de Hubbard (GGA+U) con valores de U entre 2 y 3 eV, para obtener el comportamiento medio-metálico del LSMO con estructura cúbica en la vecindad del nivel de Fermi. Además, encontraron que el carácter medio-metálico es independiente del sustrato elegido. Por su parte, Li et al. (2015) emplearon el formalismo GGA + U para una celda perovskita cúbica del LSMO y observaron un comportamiento medio-metálico, incluso en presencia de defectos de vacancias de oxígeno. Böttcher et al. (2013) investigaron las propiedades electrónicas y magnéticas en el estado base del LSMO como función de las distorsiones de la red tetragonal, utilizando el método de la función de Green de dispersión múltiple, con lo que confirmaron que la temperatura T_c del LSMO ferromagnético puede controlarse distorsionando la estructura cristalina.

Sin embargo, pocos estudios han considerado el uso de la estructura romboédrica con simetría del grupo espacial $R\bar{3}c$ (ilustrada en la Figura 24a para ejes hexagonales), para describir el comportamiento estructural, magnético y electrónico del LSMO. En dicha simetría, el sitio A tiene coordinación nueve y la rotación entre los octaedros de MnO_6 alrededor de la dirección [111] son diferencias esenciales con los modelos cúbicos y tetragonales utilizados para los estudios de LSMO. Mientras tanto, Goodenough ha demostrado que, para la composición $x = 0.31$, los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} se distribuyen aleatoriamente, donde cada Mn^{3+} está cerca de solo un Mn^{4+} , que debe estar en correspondencia con los iones de Sr distribuidos aleatoriamente reemplazando a los iones de La en el sitio A. (Goodenough, 1955) Experimentalmente Kozlenko et al. (2004) mostraron que el estado ferromagnético de la estructura $R\bar{3}c$ del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en bulto, permanece estable en el intervalo de 0 a 7.5 GPa de presión. A partir de cálculos de primeros principios y empleando los métodos de GGA y GGA+U, Colizzi et al. (2007) investigaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del $\text{La}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$ ($x = 3/7 = 0.375$) a alta presión hidrostática. Aunque no analizaron el efecto de la ocupación de los iones La y Sr, en su estudio usaron dos

configuraciones para la distribución de los iones de La y Sr con 3 iones de Sr en una celda unitaria (con la subcelda del sitio A siguiendo una estructura de sal de roca) conteniendo 8 iones de La: uno de ellos con los Sr colocados en el plano (001) (su configuración más favorecida pero en oposición a la teoría de Goodenough) y el otro con los Sr ubicados en el plano (111). Ellos encuentran un favorecimiento del acoplamiento antiferromagnético a medida que se aplica la compresión donde las distorsiones de Jahn-Teller (JT) son mínimas y la simetría sigue siendo aproximadamente romboédrica incluso en alta presión. Por otra parte, Neumann et al. (2012) emplearon la teoría del funcional de la densidad y determinaron las propiedades magnéticas de la hetero-unión ferromagnética/antiferromagnética en el LSMO/BiFeO₃(001). Sin embargo, para representar el pseudopotencial de La/Sr en el LSMO, han usado la aproximación del cristal virtual, reemplazando al átomo de La y Sr por un átomo virtual "LS", cuyo pseudopotencial es un promedio de los pseudopotenciales originales para la composición La_{0.67}Sr_{0.33}. En resumen, una discusión detallada sobre el significado de la distribución del Sr en las propiedades magnéticas de LSMO no se ha resuelto todavía completamente en la literatura.

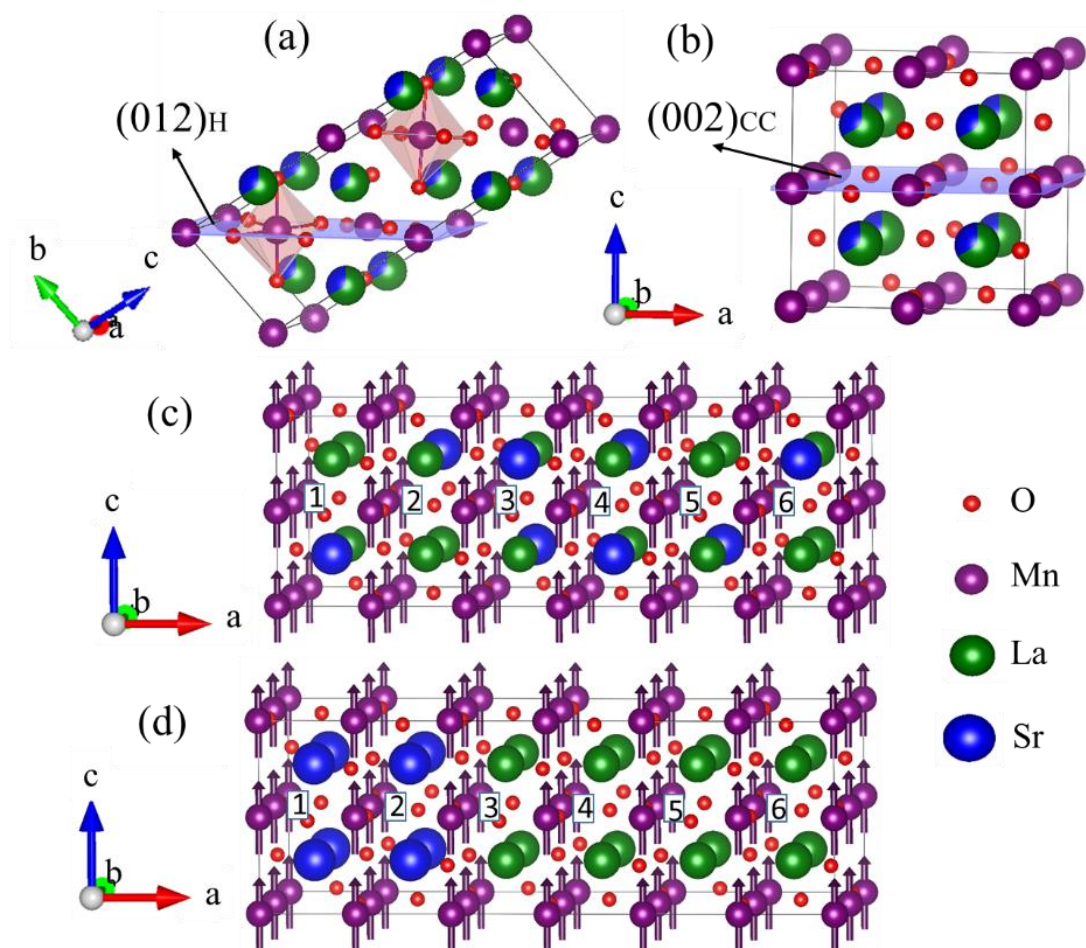


Figura 24. Estructura del LSMO. (a) Celda unitaria hexagonal correspondiente al grupo espacial $R\bar{3}c$. (b) Celda de construcción romboédrica de 40 átomos (CC40). Superceldas de construcción de 120 átomos con distribución (c) aleatoria (CCale) y (d) ordenada (CCord) de los iones de La y Sr.

Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es el estudio teórico, utilizando la teoría del funcional de la densidad, sobre el efecto del orden-desorden en la ocupación del sitio A por La^{3+} y Sr^{2+} sobre la estabilidad del orden ferromagnético en el LSMO. Para ello, usamos modelos estructurales correspondientes a la simetría romboédrica $R\bar{3}c$ y que contiene la estequiometría apropiada del compuesto. Con este planteamiento construimos dos celdas unitarias de 120 átomos como se ilustra en las Figuras 24c y 24d que describen una disposición aleatoria y ordenada de la ocupación de los iones La^{3+} y Sr^{2+} , respectivamente. Un análisis detallado en la estructura cristalina, enlaces químicos, y estructura electrónica fueron realizados utilizando la combinación de diferentes representaciones como la densidad de estados electrónicos, la estructura de bandas, la densidad electrónica y la función de localización electrónica. Al mismo tiempo se presenta un análisis comparativo con los resultados experimentales y teóricos reportados.

4.2 Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios se realizaron usando la DFT implementada en el paquete Quantum-Espresso (Giannozzi et al., 2009). El método de proyector de onda aumentada (PAW) se utilizó para describir el pseudopotencial del core. La aproximación de GGA basada en el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) se utilizó para tener en cuenta los efectos de intercambio y correlación. Para la descripción de los pseudopotenciales, se seleccionaron 11 electrones de valencia para el La ($4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$), 10 para el Sr ($4s^2 4p^6 5s^2$), 15 para el Mn ($3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$) y 6 para el O ($2s^2 2p^4$). Una energía de corte de 80 Ry fue usada a lo largo de los cálculos. Todas las posiciones atómicas y las constantes de red se optimizaron hasta que la magnitud de la energía residual y la fuerza que actúa sobre cada átomo fuese menor que 10^{-4} Ry/átomo y 10^{-3} Ry/a.u., respectivamente. Las mallas de puntos-k de Monkhorst-Pack de $1 \times 3 \times 3$ y $3 \times 9 \times 9$ fueron usadas para la optimización estructural y los cálculos de la estructura electrónica, respectivamente. Teniendo en cuenta la fuerte repulsión colombiana entre los estados- d localizados del Mn, empleamos la aproximación GGA + U utilizada para describir los efectos de correlación en los óxidos de metales de transición.

Para evaluar el valor óptimo de U para el Mn (U_{Mn}), tomamos en cuenta como referencia estudios teóricos sobre el LSMO que exhibe un carácter medio-metálico con un bandgap para los estados espín-abajo de ~ 2 eV, donde los valores máximos de la DOS de los estados Mn- t_{2g} se encuentran en el intervalo de -2 eV a -1 eV por debajo de la energía de Fermi (E_F) para estados con espín-arriba, mientras por arriba de la energía

de Fermi se encuentran en el intervalo de 1 eV a 3 eV para estados con espín-abajo. (Jun et al., 2018) En la Tabla 8 se ilustran los valores del bandgap para los estados de espín-abajo, el momento magnético, la energía de los máximos de la DOS para Mn- t_{2g} para los estados de espín-arriba (por debajo de la E_F) y espín-abajo (por arriba de la E_F) obtenidos para diferentes valores de U_{Mn} . Como se puede notar, el valor máximo de los estados t_{2g} con espín-abajo para $U_{Mn} \geq 4$ eV se encuentran fuera del intervalo de 1 eV a 3 eV, mientras que para $U_{Mn} = 3$ eV, el momento magnético del ion Mn es $3.66 \mu_B$, valor más cercano al resultado experimental de $3.70 \mu_B$. (Maurice et al., 2003) Por lo tanto, se seleccionó y empleó $U_{Mn} = 3$ eV para el resto de los cálculos.

Tabla 8. Valores del bandgap para los estados espín-abajo, los momentos magnéticos de los iones de Mn y las energías de los valores máximo de la DOS para los estados Mn- t_{2g} obtenidos para diferentes valores de U_{Mn} .

Valores de U_{Mn} (eV)	E_g (eV)	M (μ_B /Mn)	t_{2g} (eV) espín-arriba	t_{2g} (eV) espín-abajo
0	1.676	3.38	-1.5866	1.4435
1	2.085	3.47	-1.6731	1.3869
2	2.411	3.57	-1.7198	2.2302
3	2.637	3.66	-1.7190	2.6210
4	3.130	3.76	-1.7315	3.4585
5	3.450	3.86	-1.7091	3.7709

4.3 Resultados y discusión

La celda unitaria del LSMO con grupo espacial $R\bar{3}c$ (167), está representada en la Figura 24a donde se utilizan los ejes hexagonales con parámetros de red $a_H = b_H = 5.5290 \text{ \AA}$ y $c_H = 13.7000 \text{ \AA}$ reportados por Ramírez-Camacho et al. (2017), con las posiciones de Wyckoff $6a$ (0.0000, 0.0000, 0.2500) para el La y Sr, $6b$ (0.0000, 0.0000, 0.0000) para el Mn, y $18e$ (0.4580(1), 0.0000, 0.2500) para el O, tomados de la base de datos del fichero ICSD #88409.

Sin embargo, para estudiar cómo el orden o desorden de la ocupación del sitio A por los iones La^{3+} y Sr^{2+} afectan las propiedades magnéticas de LSMO, y entender el papel correspondiente de la distribución de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} en el mecanismo de interacción magnética, utilizamos una transformación lineal (anexo B) de la celda unitaria hexagonal a una romboédrica que llamamos celda de construcción (CC40), ilustrada en la Figura 24b que contiene 40 átomos (8 La/Sr, 8 Mn y 24 O) con $a = b = c = 7.8495 \text{ \AA}$, y $\alpha = \beta$

$\gamma = 89.56^\circ$. Esta nueva celda unitaria CC40 de LSMO preserva la simetría $R\bar{3}c$. Así, el plano de orientación $(012)_H$ de la celda unitaria hexagonal corresponde al plano $(002)_{CC}$. De este modo, para cumplir con la estequiometría del compuesto $(La_{2/3}Sr_{1/3})MnO_3$ con la razón La:Sr = 2:1, usamos la celda unitaria de la Figura 24c con 120 átomos (CC120) obtenida a partir tres celdas romboédricas CC40. Esta nueva supercelda (CC_{ale}) contiene 16 iones de La, 8 iones de Sr, 24 iones de Mn y 72 iones de O, donde los iones La^{3+} y Sr^{2+} han sido ubicados en el sitio A, siguiendo una ocupación aleatoria. Para llegar a esta última configuración (Figura 24c), se optimizó la estructura del sistema evaluando diferentes combinaciones posibles de la ocupación del sitio A por los iones de Sr y La y se calcularon las energías totales del sistema. La configuración de energía más baja corresponde a la celda CC120 mostrada en la Figura 24c, con los parámetros de celda de $a = 23.5484 \text{ \AA}$, $b = c = 7.8495 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 89.56^\circ$. Por otra parte, para entender mejor el papel de los ordenamientos Mn^{3+} y Mn^{4+} , construimos un segundo modelo de supercelda ordenada (CC_{ord}) ilustrado en la Figura 24d donde los 8 Sr son colocados alrededor de un solo ion de Mn, asumiendo que este ion Mn se comporta como Mn^{4+} . Por otro lado, se sabe que el ordenamiento magnético en la estructura cristalina del LSMO se establece principalmente por la alineación parcial de los momentos magnéticos de los iones de Mn. Por lo tanto, para nuestros cálculos, se estableció un arreglo colineal de los momentos magnéticos de los iones de Mn paralelos a la dirección del eje c como se ilustra en las Figuras 24c y 24d.

Los resultados de la relajación estructural para las superceldas CC_{ale} y CC_{ord} se presentan en la Tabla 9. La diferencia de energía entre los sistemas, $\Delta E = E_{CC_{ale}} - E_{CC_{ord}} = -0.9684 \text{ eV}$, indica que la estructura con los iones de La^{3+} y Sr^{2+} ordenados aleatoriamente es más estable que aquellos con iones de La^{3+} y Sr^{2+} ordenados. Los parámetros de red, para ambos casos CC_{ale} y CC_{ord}, son similares entre sí (ver Tabla 9). Sin embargo, los ángulos $\alpha \neq \gamma = \beta$ formados entre los parámetros de red de la CC_{ale} son ligeramente mayores que los de CC_{ord}. Los resultados de la relajación estructural para los valores promedio de los enlaces Mn-O son $1.99 \text{ \AA}$ para ambos casos CC_{ale} y CC_{ord}, y ligeramente superiores a los reportados en otros trabajos, como $1.96 \text{ \AA}$ (Colizzi et al., 2007), $1.954(2) \text{ \AA}$ (Kozlenko et al., 2004). Sin embargo, las distancias Mn-Mn no son las mismas en ambos casos. Para la comparación, los iones de Mn de la línea central de la supercelda a lo largo de a son señalados en la Figura 24c y 24d con números encerrados en cuadrados. En el caso de CC_{ale}, la distancia entre los manganesos se mantiene aproximadamente iguales a $3.93 \text{ \AA}$. Sin embargo, para el caso CC_{ord}, las distancias entre Mn1-Mn2 y Mn2-Mn3 es de $3.90 \text{ \AA}$, mientras que las distancias entre Mn3-Mn4, Mn4-Mn5 y Mn5-Mn6 incrementan a $\sim 3.97 \text{ \AA}$; lo cual se debe a que los iones de Mn4, Mn5 y Mn6 están rodeados por iones La^{3+} , provocando que estos iones de Mn se comporten como Mn^{3+} con un radio iónico de $0.645 \text{ \AA}$. Mientras, el Mn2 está rodeado solo por iones de Sr^{2+} en el sitio A, causando que el Mn2 se comporte como Mn^{4+} con un radio iónico más corto de $0.530 \text{ \AA}$, y por tanto, disminuyen las

distancias Mn1-Mn2 y Mn2-Mn3. (Zhou et al., 2015) Además, tomando en cuenta que el radio iónico efectivo del La^{3+} es 1.216 Å y del Sr^{2+} es 1.310 Å, podemos confirmar que la aleatoriedad de la ocupación del sitio A para el caso CC_{ale} propician una homogeneidad de la distancia Mn-Mn, mientras que la ocupación ordenada de CC_{ord} genera una distribución de la distancia Mn-Mn no uniforme que es una situación difícil de obtener experimentalmente, especialmente en bulto.

Tabla 9. Resultados de la relajación estructural para las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord} .

	CC_{ale}	CC_{ord}
Energía total del sistema (eV)	-262574.8865	-262573.9181

Parámetros de red

a (Å)	23.5766	23.6886
b (Å)	7.8567	7.8641
c (Å)	7.8576	7.8642
γ (a,b) (°)	90.68	90.45
β (a,c) (°)	90.68	90.45
α (b,c) (°)	90.69	90.60

Distancia entre los iones de Mn

Mn1-Mn2 (Å)	3.93	3.90
Mn2-Mn3 (Å)	3.93	3.90
Mn3-Mn4 (Å)	3.92	3.98
Mn4-Mn5 (Å)	3.92	3.97
Mn5-Mn6 (Å)	3.94	3.97
Distancia promedio de los enlaces Mn-O (Å)	1.99	1.99

Ángulo de distorsión

ϑ (°) [ω (°)]	161.77 [9.12]	162.79 [8.60]
---------------------------------	---------------	---------------

Por otra parte, la distorsión de los octaedros es posible discutirla con el análisis de los ángulos ϑ que forman los enlaces Mn-O-Mn, en las direcciones a_{cc} , b_{cc} y c_{cc} , y el ángulo ω de rotación de los octaedros está relacionado con ϑ como $\omega = (180^\circ - \vartheta) / 2$ como fue discutido en el capítulo anterior. (Medarde et al., 1995) Los valores obtenidos de ϑ , similares para CC_{ale} (161.77°) y CC_{ord} (162.79°), son menores en comparación con los valores experimentales reportados de 166.12° (Kozlenko et al., 2004). Sin embargo, la distorsión de los octaedros MnO_6 en CC_{ale} ($\omega = 9.12^\circ$) es ligeramente mayor en comparación con CC_{ord}

($\omega = 8.60^\circ$). Como se explicará más adelante, esta pequeña diferencia corresponde con el comportamiento ferromagnético más estable de la supercelda CC_{ale} , consistente con su menor valor de la energía total del sistema, asociado con un mayor grado de covalencia o semicovalencia en los enlaces Mn-O que promueven interacciones de doble intercambio.

La Tabla 10 muestra el valor de los momentos magnéticos de los iones Mn etiquetados para las celdas CC_{ale} y CC_{ord} . Debido a la hibridación de los orbitales Mn-3d y O-2p, los oxígenos adquieren un momento magnético finito que tiende a ser antiparalelo al momento magnético de los Mn cercanos, debido a que las bandas de Mn-3d están parcialmente llenas. (Colizzi et al., 2007) El momento magnético promedio de cada ión es similar para ambas superceldas y, como se puede observar, la contribución magnética más alta proviene de los iones de metales de transición Mn con un valor promedio de $3.69 \mu_B$ en buena concordancia con el valor experimental reportado de $3.7 \mu_B$ (Maurice et al., 2003).

Sin embargo, se observan diferencias notables entre los valores del momento magnético de los iones de Mn individuales para el caso CC_{ord} (Tabla 10). El valor del momento magnético de $3.88 \mu_B$ obtenido para el Mn5, rodeado de iones La^{3+} , es mayor que el valor de $3.63 \mu_B$ obtenido para el Mn2 rodeado de iones Sr^{3+} . Como se esperaba, esta diferencia puede ser tomada como evidencia de que el Mn2 rodeado de Sr^{2+} se comporta como Mn^{4+} y el Mn5 rodeado de La^{3+} se comporta como Mn^{3+} . Estos resultados coinciden con los valores más altos del momento magnético reportado experimentalmente para el ion Mn^{3+} en compuesto $LaMnO_3$ de $3.87 \mu_B$, (Rivero et al., 2016) con respecto al reportado para el ion Mn^{4+} en el compuesto $SrMnO_3$ de $2.6 \mu_B$ (Takeda y Ohara, 1974).

Tabla 10. Valores de los momentos magnéticos de cada ión de Mn etiquetado y el valor promedio de los momentos magnéticos de todos los átomos (en unidades de μ_B) obtenidos para las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord} .

	CC_{ale}	CC_{ord}
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ promedio	3.691	3.686
Sr ²⁺ promedio	0.018	0.020
La ³⁺ promedio	0.071	0.068
O ²⁻ promedio	-0.033	-0.032
Mn1	3.730	3.604
Mn2	3.709	3.629
Mn3	3.667	3.604
Mn4	3.682	3.701
Mn5	3.661	3.879
Mn6	3.699	3.701

Las Figuras 25a y 25b presentan la estructura de bandas con espín-arriba y espín-abajo del LSMO y la densidad de estados total de las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord} , respectivamente. El nivel de Fermi (E_F) se establece en la energía cero. En ambos casos se observa que los estados de espín-arriba muestran una estructura de banda metálica, mientras los estados de espín-abajo presentan una estructura de banda semiconductor con valores de bandgap de 2.9 eV para CC_{ale} y 2.6 eV para CC_{ord} . Tales características describen el comportamiento medio-metal esperado para el LSMO (Park et al., 1998).

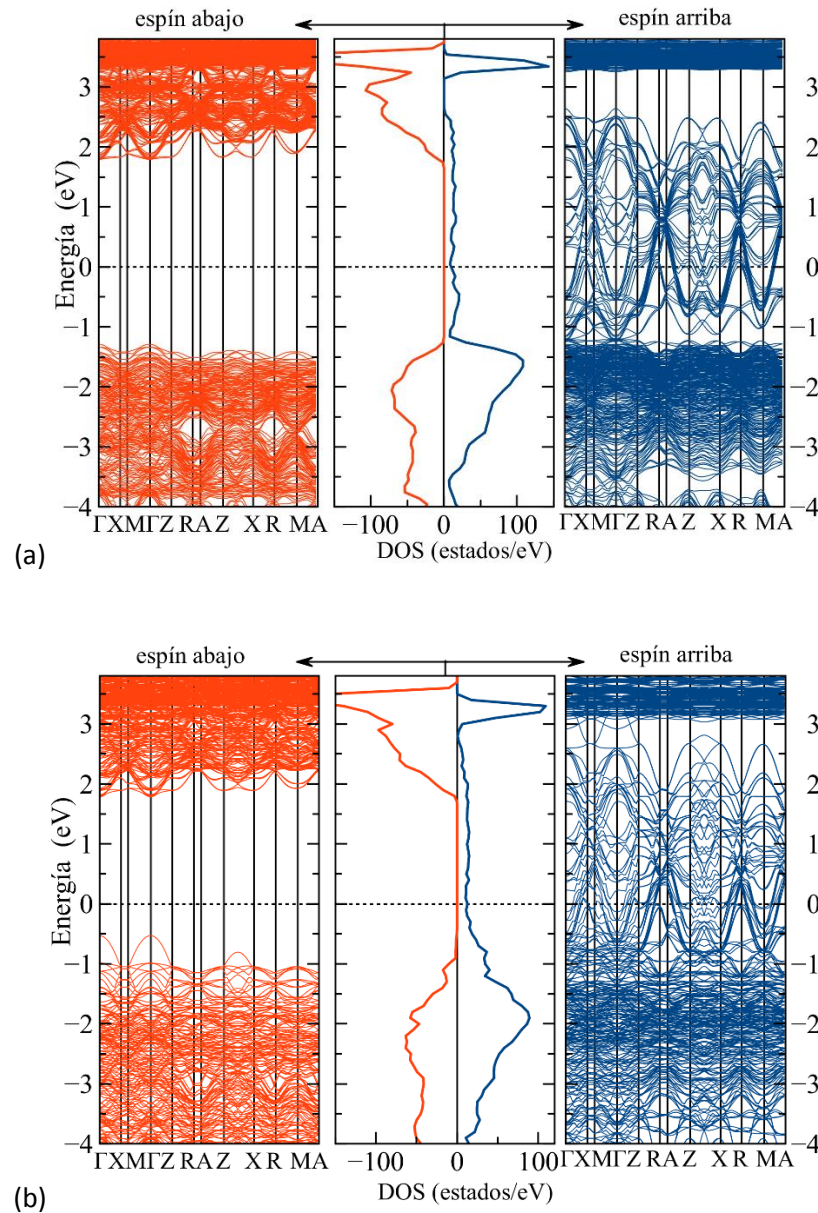


Figura 25. Estructura de bandas y las TDOS (al centro) de los estados espín-arriba y espín-abajo para las superceldas (a) CC_{ale} y (b) CC_{ord} .

La TDOS y la densidad de estados parciales (PDOS) de los iones Sr^{2+} , La^{3+} , $\text{Mn}^{3+/4+}$ y O^{2-} para las configuraciones CC_{ale} y CC_{ord} se muestran en la Figura 26a y 26b, respectivamente. En ambos casos, se observa que los estados de los orbitales Sr-4p y La-5p contribuyen principalmente en la vecindad de -15.3 eV y -14.6 eV, respectivamente, y no contribuyen en la región de energía cercana a E_F de -7 eV a 3.8 eV. Mientras tanto, como se espera para los estados $4f$ del La, estos contribuyen en una región de energía cercana a E_F y principalmente a un nivel más alto en la región de conducción por encima de E_F . Como puede verse en la Figura 26a, se observa una fuerte hibridación entre los orbitales espín-arriba Mn-3d y O-2p que ocupan principalmente toda la sub-banda de -7 eV hasta E_F , lo que indica el carácter iónico de los enlaces Mn-O; mientras que, en dicho intervalo de energías, solo se observa una contribución significativa de los estados espín-abajo Mn-3d alrededor de -5 eV lejos de E_F . Además, cerca del nivel E_F en el intervalo de -1.26 eV a 1.64 eV, solo están presentes los estados espín-arriba del Mn-3d y el O-2p , lo que confirma el comportamiento medio-metálico característico del compuesto LSMO.

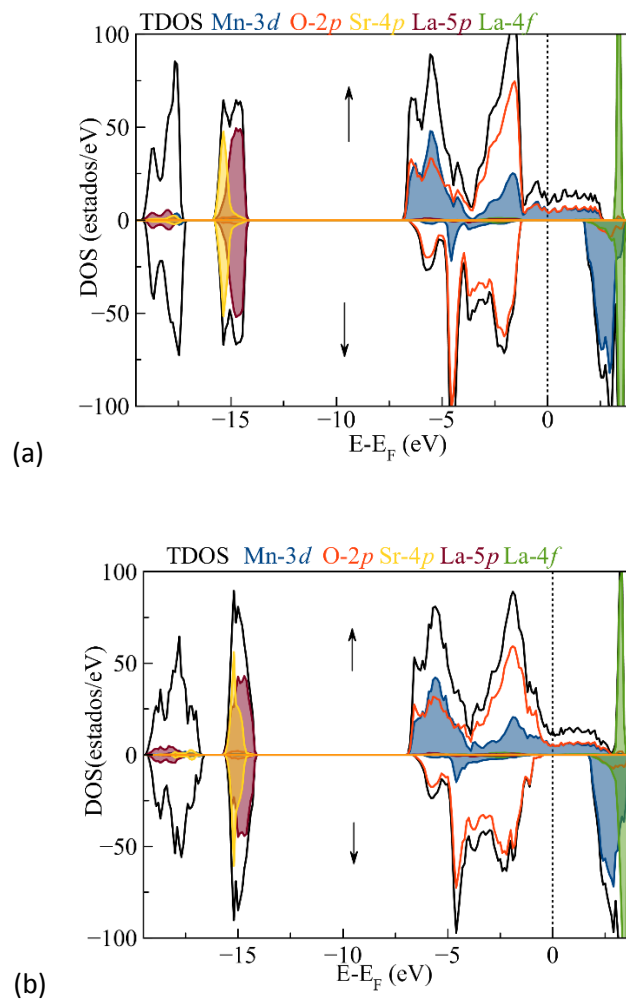


Figura 26. TDOS y algunas PDOS seleccionadas para las superceldas (a) CC_{ale} y (b) CC_{ord} .

Para explicar el comportamiento FM del LSMO, en la Figura 27 se muestran las PDOS en el intervalo de -2 eV a 3.5 eV del ion Mn2 (estados t_{2g} y e_g) y de sus oxígenos vecinos más cercanos (estados p) para las superceldas CC_{ale} (Figura 27a) y CC_{ord} (Figura 27b). Se observa la hibridación de los orbitales Mn-3d- e_g con los orbitales O-2p que forman el octaedro MnO_6 , correspondiente a los iones oxígeno O_x, O_y y O_z cerca de los ejes x, y, y z, respectivamente. Puede notarse que la hibridación de los estados t_{2g} y e_g de los orbitales Mn-3d es estabilizada solo con los orbitales Px, Py, y Pz de los iones oxígenos que están cerca de los ejes X, Y, y Z, respectivamente.

Es merecido hacer notar que solo los estados espín-arriba Mn- e_g están enlazados direccionalmente con los estados Px, Py, y Pz en el intervalo de energía de -1.26 eV a 1.64 eV para la supercelda CC_{ale} , y de -1.40 eV a 1.70 eV para CC_{ord} . Esta fuerte direccionalidad de la hibridación entre los orbitales Px, Py, y Pz de los oxígenos con los orbitales espín-arriba Mn- e_g establece un alto grado de covalencia en los enlaces Mn-O próximo al nivel de Fermi E_F , lo cual propicia y refuerza las interacciones de intercambio entre los estados de valencia de los iones Mn. Tales características son el ingrediente esencial para que ocurra el mecanismo de doble-intercambio responsable de la alineación FM de los momentos magnéticos de los iones de Mn. (Colizzi et al., 2007; Goodenough, 1955)

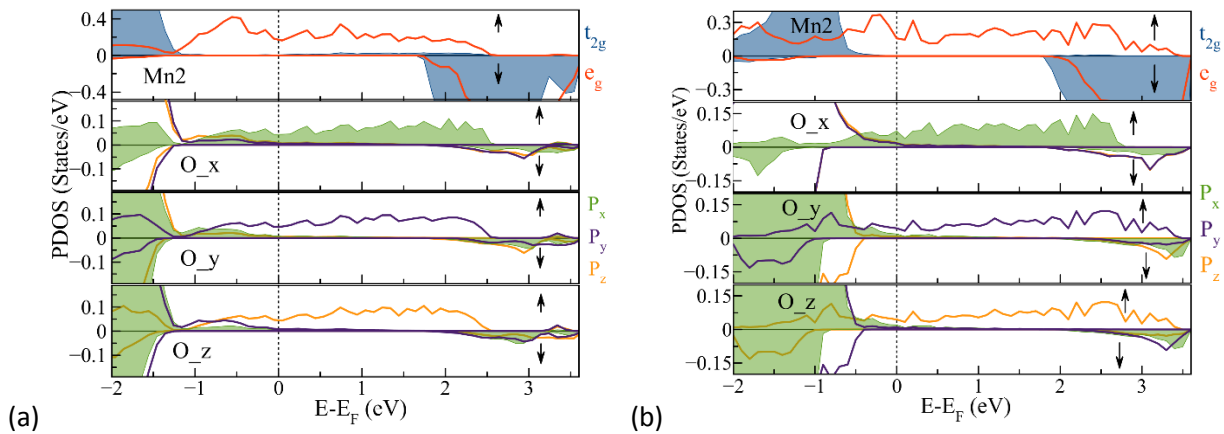


Figura 27. PDOS seleccionados para los estados señalados para las superceldas de (a) CC_{ale} y (b) CC_{ord} . O_x, O_y y O_z son los oxígenos del octaedro del ion Mn2 que están muy cercanos a los ejes X, Y, y Z, respectivamente.

Las Figuras 28a y 28c muestran las funciones PDOS de los orbitales e_g y t_{2g} correspondientes a los cationes Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5 y Mn6 para los modelos CC_{ale} y CC_{ord} , respectivamente. Para el caso CC_{ale}

(Figura 28a y 28b), la PDOS de los orbitales e_g y t_{2g} son muy similares entre los iones de Mn. Sin embargo, para la celda CC_{ord} (Figura 28c y 28d), se obtiene un corrimiento de la PDOS de los orbitales t_{2g} de los iones Mn2 y Mn3 hacia energías próximas a E_F en comparación con las PDOS de los iones Mn restantes. Esto puede ser debido a que en nuestro modelo CC_{ord} , el Mn2 se comporta como Mn^{4+} por su entorno de 8 iones de Sr^{2+} , mientras que el Mn4 se comporta como Mn^{3+} . Este resultado es diferente al obtenido por Banach et al. (2004), donde emplearon una supercelda de $La_4Sr_2Mn_6O_{18}$ con el modelo cúbico y mostraron que el Mn^{4+} da lugar a un estado metálico con una polarización de espín despreciable en el nivel de Fermi. Mientras que en nuestro estudio, el Mn^{4+} presenta un estado medio-metálico, donde el ancho de la banda prohibida de los estados para el espín-abajo disminuye a 2.6 eV (ver la Tabla 11). Esta disminución puede ser debida a los cambios en la distancia de los enlaces Mn-O y a la distorsión del octaedro del Mn2 y Mn3 en comparación con el resto de los iones Mn (ver la Tabla 9), que se establece por la simetría romboédrica real del compuesto LSMO.

Por otra parte, es evidente que en la PDOS de la configuración CC_{ale} (Figura 28a), donde los iones de La y Sr se encuentran distribuidos aleatoriamente (Figura 24c), no es posible distinguir diferencias entre los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} dando lugar a un favorecimiento del mecanismo de doble intercambio entre los iones Mn y por tanto al establecimiento del FM en el LSMO. Por el contrario, cuando los iones de La y Sr ocupan en el sitio A de modo ordenado como en el modelo CC_{ord} (Figura 24d) es posible distinguir a los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} (Figura 28c). Esta estabilidad local de los iones Mn con valencia 3+ o 4+ limita la ocurrencia del doble-intercambio y favorece las interacciones de super-intercambio antiparalelo en detrimento del acoplamiento FM de corto alcance.

Tabla 11. Valores del bandgap de los estados espín-abajo para las superceldas CC_{ale} y CC_{ord} .

	CC_{ale}			CC_{ord}		
	HOMO	LOMO	Bandgap espín-abajo (eV)	HOMO	LOMO	Bandgap espín-abajo (eV)
Mn1	-1.2585	1.6415	2.9	-0.9011	1.6989	2.6
Mn2	-1.2585	1.6415	2.9	-0.9011	1.6989	2.6
Mn3	-1.2585	1.6415	2.9	-0.9011	1.6989	2.6
Mn4	-1.2585	1.6415	2.9	-1.4011	1.6989	3.1
Mn5	-1.2585	1.6415	2.9	-1.4011	1.6989	3.1
Mn6	-1.2585	1.6415	2.9	-1.4011	1.6989	3.1

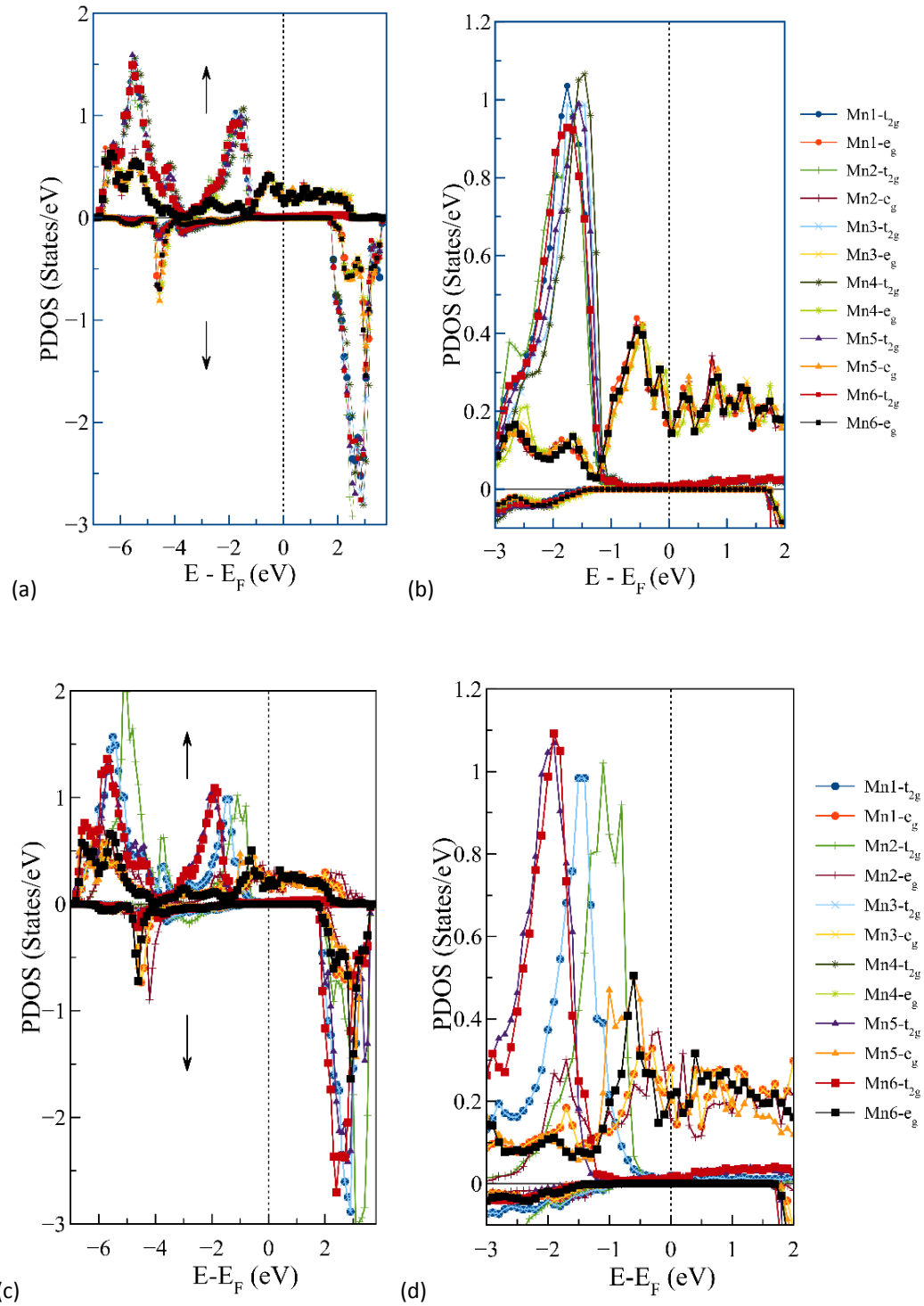


Figura 28. PDOS de los estados e_g y t_{2g} de los iones Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5 y Mn6 para las superceldas (a) CCale y (c) CCord. Los gráficos PDOS (b) y (d) corresponden a un acercamiento de los gráficos (a) y (c) en intervalo de -3 eV a 2 eV de CCale y CCord, respectivamente.

Con el fin de distinguir los tipos de enlace, usamos el análisis de la representación de la densidad electrónica (DE) y la función de localización electrónica (ELF). En particular la ELF proporciona una medida de la influencia local de la repulsión de Pauli sobre el comportamiento de los electrones y permite el mapeo en el espacio real del core, de enlace, y de no enlace en un cristal (Ravindran et al., 2006; Savin et al., 1997)

En la Figura 29a y 29b se muestra la densidad electrónica y el cálculo ELF proyectado en el plano $(100)_{CC}$ y $(12\ 0\ 0)_{CC}$ para la supercelda CC_{ale} , donde se puede observar que una pequeña densidad de carga es compartida entre los iones O^{2-} y $Mn^{3+/4+}$. La naturaleza direccional de la distribución de carga entre los iones O^{2-} y $Mn^{3+/4+}$ confirma la presencia de covalencia en los enlaces Mn-O como se discutió anteriormente en el análisis de las TDOS y PDOS en las Figuras 26a y 27a. Por otro lado, la concentración de carga entre los iones Sr^{2+} y O^{2-} es casi despreciable, confirmando la naturaleza iónica de los enlaces Sr-O, mientras los iones La^{3+} comparten parcialmente su densidad electrónica con los iones de O^{2-} , lo que conlleva a un enlace iónico con cierto grado de covalencia, dando como resultado un incremento en el valor del momento magnético del ión La^{3+} (ver Tabla 10), lo cual de hecho propicia un incremento del momento magnético neto del sistema. El resultado de la densidad electrónica y la ELF para el caso CC_{ord} es muy similar al caso de CC_{ale} descrito anterior, por ello no es presentado en este trabajo.

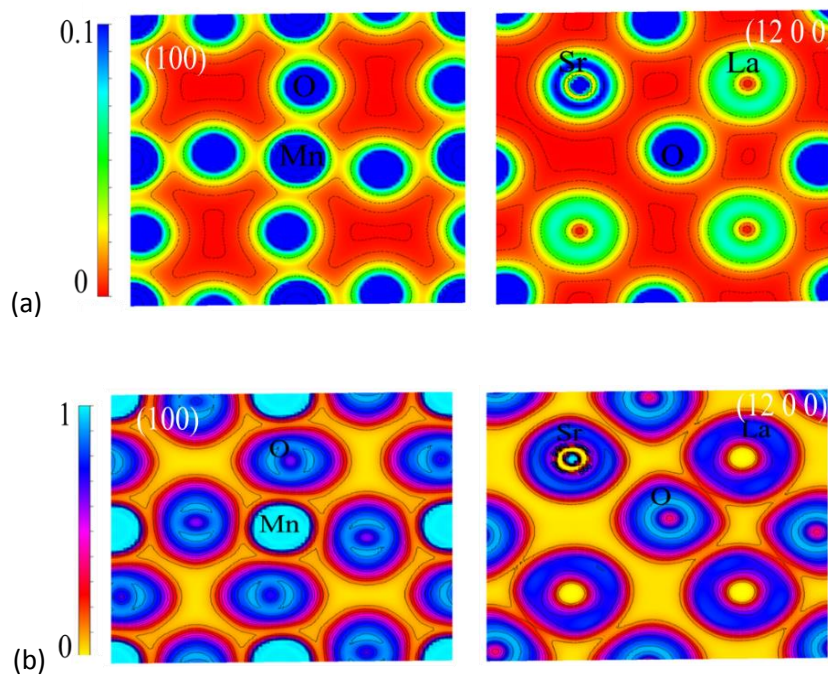


Figura 29. (a) Densidad electrónica y (b) ELF proyectado en los planos $(100)_{CC}$ y $(12\ 0\ 0)_{CC}$ para la supercelda CC_{ale} .

4.4 Conclusiones parciales

Con el formalismo DFT + U utilizando el paquete computacional Quantum Espresso, hemos investigado con éxito el efecto del orden y el desorden en la ocupación del sitio A por los iones La^{3+} y Sr^{2+} sobre la estabilidad del orden ferromagnético en el LSMO con simetría $R\bar{3}c$. Hemos demostrado que la disposición ferromagnética del LSMO con los iones La^{3+} y Sr^{2+} distribuidos aleatorios es más estable que aquellos con una ocupación ordenada del sitio A. Con la configuración aleatoria, no es posible distinguir entre los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} de modo que se favorece el mecanismo de doble-intercambio que se ve reforzado por el alto grado de covalencia en los enlaces Mn-O cerca del nivel de Fermi entre los orbitales espín-arriba Mn- e_g con los orbitales O-2p. Por el contrario, en la configuración ordenada, es posible distinguir los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} , por lo que no se favorece el mecanismo de doble-intercambio. Se demuestra que para la simetría romboédrica, el Mn^{4+} causa la disminución del bandgap para los estados de espín-abajo, sin embargo, se mantiene la naturaleza medio-metálica.

Capítulo 5. Estudio de la heteroestructura $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

El objetivo de este capítulo es el estudio teórico sobre la posibilidad y estabilidad de un orden ferromagnético que coexiste con el orden ferroeléctrico en películas de BiFeO_3 cuando crecen sobre películas de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, en comparación con el orden natural AFM del BFO, y basados en la evidencia experimental de la coexistencia FE-FM obtenida en heteroestructuras de BFO/LSMO crecidas sobre sustratos de Si. (Ramírez-Camacho et al., 2017) Para esto, se construyó una heteroestructura BFO/LSMO con los mismos parámetros estructurales y la misma orientación del crecimiento de tal estudio experimental previo. Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las películas de BFO se calcularon con el formalismo DFT + U.

5.1 Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios se realizaron utilizando el formalismo de DFT implementado en el paquete Quantum-Espresso. (Giannozzi et al., 2009) Se utilizó el método del proyector de onda aumentada (PAW) para describir el pseudopotencial del *core*. La aproximación del gradiente generalizado (GGA) basada en la función de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) se usó para los efectos de correlación e intercambio. Para una descripción de los pseudopotenciales, se seleccionaron 15 electrones de valencia para el Bi ($5d^{10}6s^26p^3$), 16 para el Fe ($3s^23p^63d^64s^2$), 6 para el O ($2s^22p^4$), 11 para el La ($4f^05s^25p^65d^16s^2$), 10 para el Sr ($4s^24p^65s^2$), y 15 para el Mn ($3s^23p^64s^23d^5$).

Se utilizó una energía de corte de onda plana de 55 Ry en todos los cálculos. Atendiendo a que las películas de BFO se crecieron sobre películas de LSMO previamente crecidas sobre sustratos de SiO_2/Si (Ramírez-Camacho et al., 2017), las posiciones atómicas del LSMO se mantienen fijas en todos los cálculos. Para las películas delgadas de BFO, las posiciones atómicas se optimizaron hasta que la magnitud de la energía residual y la fuerza que actuaban en cada átomo fuera menor que 10^{-4} Ry/átomo y 10^{-3} Ry/a.u., respectivamente. Las mallas de puntos-k de Monkhorst-Pack de $1 \times 1 \times 1$ y $2 \times 2 \times 2$ se usaron para la optimización de la geometría y los cálculos de estructura electrónica, respectivamente. Para este trabajo, el valor óptimo del potencial de Hubbard utilizado para el Fe fue de $U = 5$ eV y para el Mn fue de $U = 3$ eV como fueron establecidos en los Capítulos 3 y 4.

5.2 Resultados y discusión

En 2017, Ramírez-Camacho y sus colaboradores reportaron un nuevo estado FM que coexiste con el ordenamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente en películas delgadas de BFO (con un espesor ≤ 50 nm) crecidas epitaxialmente y constreñidas, con orientación (012), sobre sustratos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ utilizando la técnica de erosión iónica. Este trabajo demuestra que bajo condiciones de depósito particulares es posible obtener películas delgadas de BFO donde el momento magnético de los iones Fe se ordenan con arreglo FM sobre un sustrato apropiado. Este hallazgo abre nuevas posibilidades de aplicaciones del compuesto BFO que aprovechen la coexistencia de los ordenamientos FE y FM. (Ramírez-Camacho et al., 2017)

De este modo, partiendo de esta evidencia experimental, el objetivo principal de este capítulo y el más importante de la tesis es la demostración teórica de la posibilidad y estabilidad de que un orden ferromagnético coexista con el orden ferroeléctrico en películas de BiFeO_3 cuando crecen constreñidas sobre sustratos de películas de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Teniendo presente que en las heteroestructuras de BFO/LSMO obtenidas en el trabajo experimental mencionado, las películas de BFO heredan la orientación preferencial de crecimiento con la cual crecen las películas de LSMO correspondiente a los planos (012), los modelos estructurales empleados en nuestro estudio fueron contruidos cumpliendo tales condiciones de crecimiento.

Las Figuras 30a y 31a muestran las celdas unitarias hexagonales del BFO con simetría $R3c$ y del LSMO con simetría $R\bar{3}c$, respectivamente, las cuales han sido dispuestas ilustrando la orientación de crecimiento (OC) perpendicular a los planos (012)_H. Además, es posible apreciar el crecimiento alternado de capas de Bi-O y Fe-O (según el origen de coordenadas) para el BFO y de capas de Mn-O y La/Sr-O para el LSMO como fue discutido por Ramírez-Camacho et al. (2017).

Como fue descrito en los Capítulos 3 y 4, nuevas celdas fueron contruidas para ambos compuestos mediante transformaciones lineales (anexo B) de las celdas unitarias hexagonales las cuales permiten describir las heteroestructuras de BFO/LSMO siguiendo la orientación preferencial (012)_H. Estas celdas llamadas celdas de construcción y denotadas como CC40, contienen 40 átomos: 8 Bi, 8 Fe y 24 O para el BFO (ver Figura 30b) y 8 La/Sr, 8 Mn y 24 O para el LSMO (ver Figura 31b) y preservan la simetría $R3c$ y $R\bar{3}c$, respectivamente.

Por otra parte, tomando en cuenta que las películas de BFO crecieron epitaxialmente y constreñidas por los parámetros estructurales de las películas-substrato de LSMO, los parámetros reticulares de CC40 para el BFO fueron seleccionados iguales a aquellos de la celda del LSMO: $a_{CC} = b_{CC} = c_{CC} = 8.0011 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 89.14^\circ$ (ver Tabla 12). Como se muestra en la Figura 30b y 31b, el plano $(002)_{CC}$ corresponde con el plano de orientación $(012)_H$ de la celda hexagonal para el BFO y el LSMO, respectivamente.

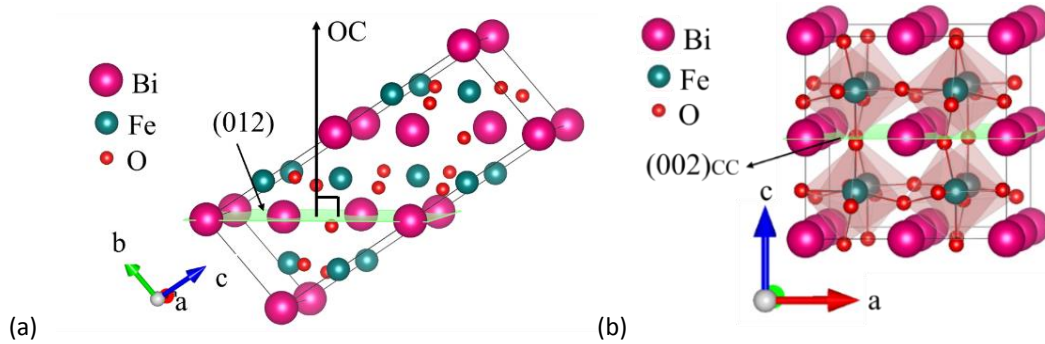


Figura 30. Estructura del BFO. (a) Celda hexagonal correspondiente al grupo espacial $R3c$. (b) Celda de construcción (CC). OC es la orientación de crecimiento.

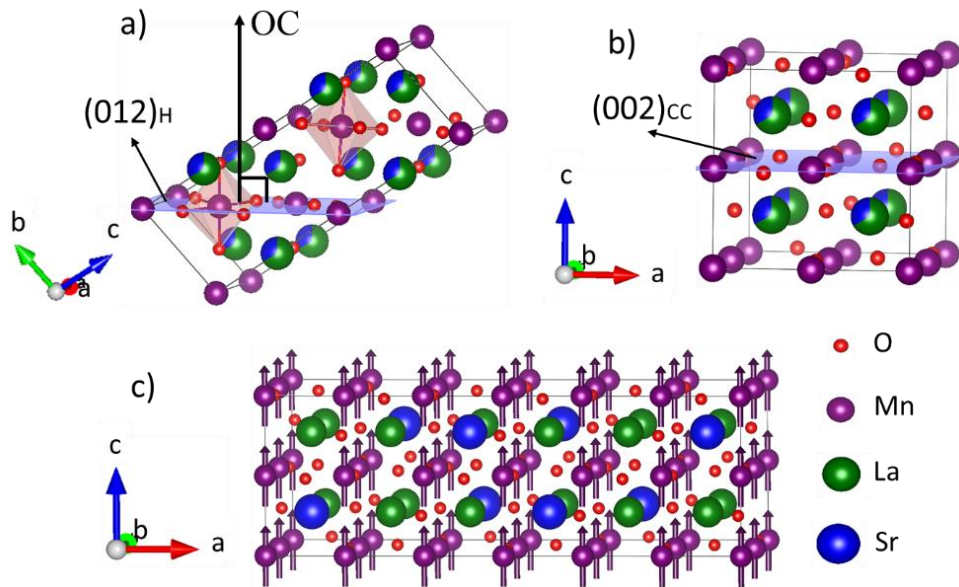


Figura 31. Estructura del LSMO. (a) Celda unitaria hexagonal correspondiente al grupo espacial $R\bar{3}c$. (b) Celda de construcción romboédrica de 40 átomos (CC40) y (c) superceldas de construcción de 120 átomos con distribución aleatoria de los iones La^{3+} y Sr^{2+} en la ocupación del sitio A. OC es la orientación de crecimiento.

Otro aspecto de gran importancia en nuestra simulación consiste en cumplir con la estequiometría del compuesto $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3})\text{MnO}_3$ con la razón $\text{La}/\text{Sr} = 2$. Para ello y como fue discutido en el Capítulo 4, construimos la celda unitaria con 120 átomos (CC120) obtenida con tres celdas romboédricas CC40 como se ilustra en la Figura 31c. Esta nueva supercelda (Figura 31c) contiene 16 iones de La, 8 iones de Sr, 24 iones de Mn y 72 iones de O, donde los iones La^{3+} y Sr^{2+} se distribuyen aleatoriamente ocupando el sitio A (CC_{ale}); siendo la configuración más estable y explicativa del ordenamiento FM en el LSMO, como fue establecido en el Capítulo 4.

Tabla 12. Parámetros estructurales y simetrías establecidas para los cálculos de las heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$.

Fuente	Heteroestructura $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	
	$\text{BFO}(R3c)/\text{LSMO}(R\bar{3}c)$	$\text{BFO}(R\bar{3}c)/\text{LSMO}(R\bar{3}c)$
Estructura y parámetros de red obtenidos por Ramírez-Camacho et al. (2017)	Hexagonal $a = b = 5.529 \text{ \AA}$ $c = 13.700 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Estructura y parámetros de red empleados en este trabajo	Celda CC Romboédrica $a = b = c = 8.0011 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 89.14^\circ$	
Número de átomos usados	336 (180 átomos de BFO y 156 átomos de LSMO)	

De este modo, la supercelda del LSMO (Figura 31c) es utilizada en nuestros cálculos como película-substrato donde las posiciones atómicas se mantienen fijas (ver Figura 32) en correspondencia con las condiciones experimentales del crecimiento de las películas de BFO. Para evaluar la posibilidad y estabilidad del orden ferromagnético observado, coexistiendo con el orden ferroeléctrico, en películas de BiFeO_3 , cuando estas crecen epitaxialmente sobre sustratos de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ con la orientación $(012)_\text{H}$ o $(002)_\text{CC}$, diferentes configuraciones de las heteroestructuras fueron estudiadas. Así, mientras la simetría característica del sustrato LSMO se mantuvo como $R\bar{3}c$, el grupo espacial de la estructura del BFO ha sido evaluado empleando las simetrías romboédricas posibles como $R3c$ y $R\bar{3}c$ con ordenamientos ferromagnéticos. Tales heteroestructuras se describen con las notaciones $\text{BiFeO}_3(R3c\text{-FM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ y $\text{BiFeO}_3(R\bar{3}c\text{-FM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$. Por su parte, como referencia y para la comparación con los reportes

de la literatura que establecen y confirman el ordenamiento natural AFM tipo G del BFO en películas delgadas crecidas sobre diferentes sustratos, la configuración $\text{BiFeO}_3(R3c\text{-AFM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ fue también calculada usando la misma metodología. En la Tabla 12 se presenta un resumen de los parámetros estructurales empleados para el cálculo de las heteroestructuras BFO/LSMO.

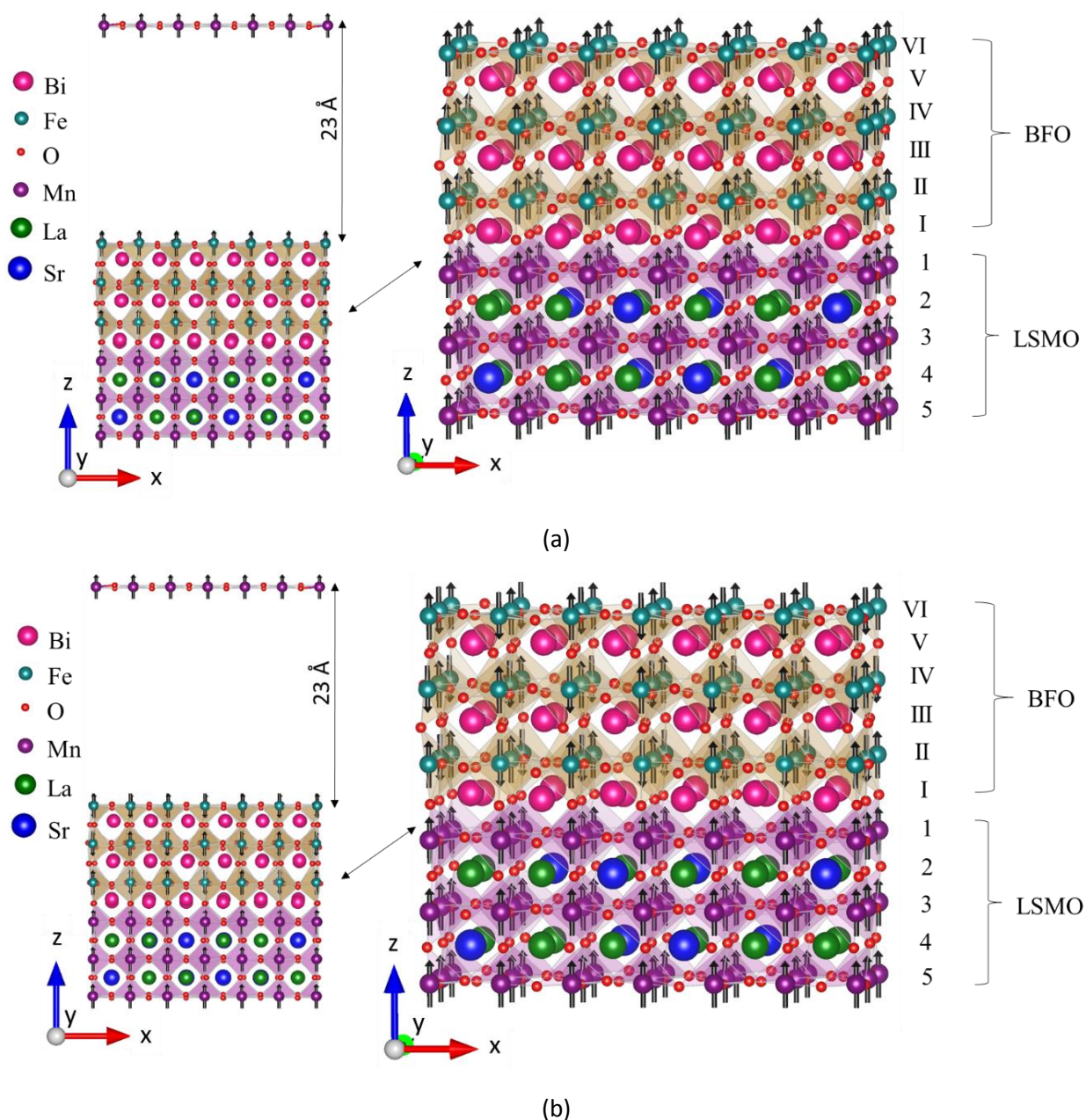


Figura 32. Resultado estructural después de la relajación de las heteroestructuras (a) $\text{BiFeO}_3(R3c\text{-FM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ y (b) $\text{BiFeO}_3(R3c\text{-AFM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ construidas con 336 átomos.

Hasta el presente, empleando la metodología descrita anteriormente, usando los recursos de supercómputo accesibles (ver Tabla 15 del anexo C) y luego de diferentes intentos de cálculo, no se ha encontrado convergencia para la relajación estructural de la heteroestructura BFO/LSMO cuando se considera al BFO con simetría $R\bar{3}c$ y con ordenamiento FM. De este modo, el caso $\text{BiFeO}_3(R\bar{3}c\text{-FM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ fue descartado eventualmente, por lo que en lo adelante se discuten los resultados obtenidos de las heteroestructuras $\text{BFO}(R3c\text{-FM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ (Figura 32a) y $\text{BFO}(R3c\text{-AFM})/\text{LSMO}(R\bar{3}c\text{-FM})$ (Figura 32b).

Como se ilustra en las Figuras 32a y 32b, las superceldas de ambas heteroestructuras se construyeron con 336 átomos cumpliendo las condiciones estructurales antes mencionadas y para tener una mejor aproximación a películas delgadas, se empleó un espacio vacío de 23 Å. Como sabemos, la distancia de vacío debe extenderse hasta que la propiedad de la superficie de interés converja. Una longitud de vacío de aproximadamente 10 Å es suficiente para la convergencia de la mayoría de las propiedades de la superficie. (Sun y Ceder, 2013) Para facilitar el posterior estudio y discusión de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, las capas de LSMO se nombran con números latinos y las capas de BFO con números romanos como se muestra en la Figura 32.

En la Tabla 13 se presentan los valores de las distancias interatómicas Fe-O, los valores del ángulo promedio ϑ_p del enlace Fe-O-Fe y el ángulo de inclinación promedio ω_p del octaedro FeO_6 obtenidos para la película de BFO después de relajar las posiciones atómicas con ordenamientos AFM-G y FM. El ángulo ϑ_p corresponde al valor promedio de los tres valores de ϑ para cada una de las direcciones reticulares como se ilustra en la Figura 33, de modo que el ángulo $\omega_p = (\pi - \vartheta_p)/2$ es calculado sobre tal promedio. Se observó que el promedio de las distancias de los enlaces Fe-O en el octaedro son similares para ambos casos, excepto la distancia Fe-O5 (en el eje Z negativo, tomando al Fe en el origen) con una diferencia en las distancias de 0.0623 Å entre los casos AFM-G y FM. Por otra parte, se observa un incremento de la distancia promedio de los enlaces Fe-O5 y Fe-O6 a lo largo del eje Z (principalmente los enlaces Fe-O5) mientras que a lo largo de los ejes X y Y las distancias promedio de los enlaces Fe-O1, Fe-O2, Fe-O3 y Fe-O4 casi no varían. El resultado anterior nos muestra la presencia de la distorsión Jahn-Teller que podría, a su vez, provocar la disminución de la energía del gap para la película de BFO en ambos casos AFM-G y FM comparado con los resultados del BFO en bulto presentados en el Capítulo 3. Por otro lado, para el caso de $R3c\text{-AFM}$, se observó que el ángulo promedio $\vartheta_p = 156.88^\circ$ y corresponde a un ángulo de inclinación octaédrica del FeO_6 de $\omega_p = 11.56^\circ$; mientras, para el caso $R3c\text{-FM}$ $\omega_p = 12.54^\circ$. Las inclinaciones octaédricas o distorsiones juegan un papel clave en relación con la propiedad magnética. (Lisenkov et al., 2009) Por

eso la disminución del ángulo ϑ_p de los enlaces Fe-O-Fe, puede ser una de las razones por las cuales la película BFO se comporte como ferromagnético. (Borisevich et al., 2010)

Tabla 13. Parámetros de red, promedio de las distancias interatómicas Fe-O, valores del ángulo θ de los enlaces Fe-O-Fe y del ángulo de inclinación ω del octaedro FeO_6 para las celdas de BFO relajadas con ordenamientos AFM-G y FM sobre el sustrato LSMO.

	AFM-G	FM
a_{BFO} (Å)	23.5484	23.5484
b_{BFO} (Å)	7.8495	7.8495
c_{BFO} (Å)	8.0830	8.2960
Fe-O1 (eje x^-) (Å)	2.0313	2.0489
Fe-O2 (eje x^+) (Å)	2.0022	1.9889
Fe-O3 (eje y^-) (Å)	2.0423	2.0643
Fe-O4 (eje y^+) (Å)	1.9666	1.9715
Fe-O5 (eje z^-) (Å)	2.1395	2.2018
Fe-O6 (eje z^+) (Å)	2.0230	2.0017
ángulo de Fe-O-Fe, θ_p (°)	156.88	154.93
ángulo de inclinación del FeO_6 , ω_p (°)	11.56	12.54

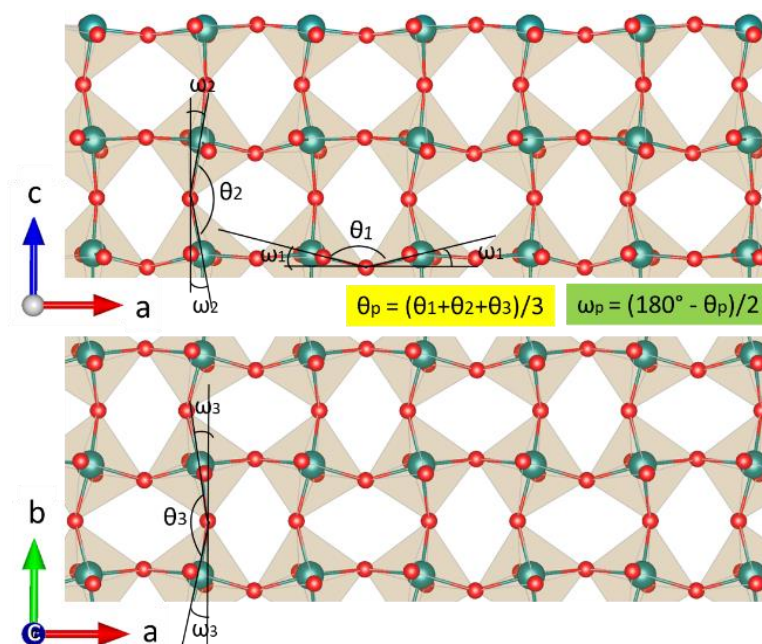


Figura 33. El ángulo de inclinación octaédrica FeO_6 (ω) y el ángulo de enlace Fe-O-Fe (θ) en la supercelda del BFO de las heteroestructuras. Los átomos de bismuto se han omitido para mayor claridad.

La TDOS de las heteroestructuras $R3c$ -AFM y $R3c$ -FM ilustradas en las Figuras 34a y 34b, respectivamente, muestra claramente un carácter medio-metálico en ambos casos. Este hecho indica que ambas heteroestructuras conservan la naturaleza medio-metálica del LSMO en bulto. Sin embargo, el bandgap correspondiente al canal de espín-abajo se reduce con respecto al bandgap de LSMO en bulto (ver el capítulo 4), esto es debido a que los estados de espín-abajo especialmente aquellos de los orbitales O-2p del BFO en bulto aparecen desde los niveles de menor energía alrededor de -1 eV para el caso $R3c$ -FM y hasta 0 eV para el caso $R3c$ -AFM (ver capítulo 3). En la vecindad de E_F , la TDOS está determinada predominantemente por la hibridación de los estados Mn-3d y O-2p contribuyendo a la metalicidad en el canal de espín-arriba.

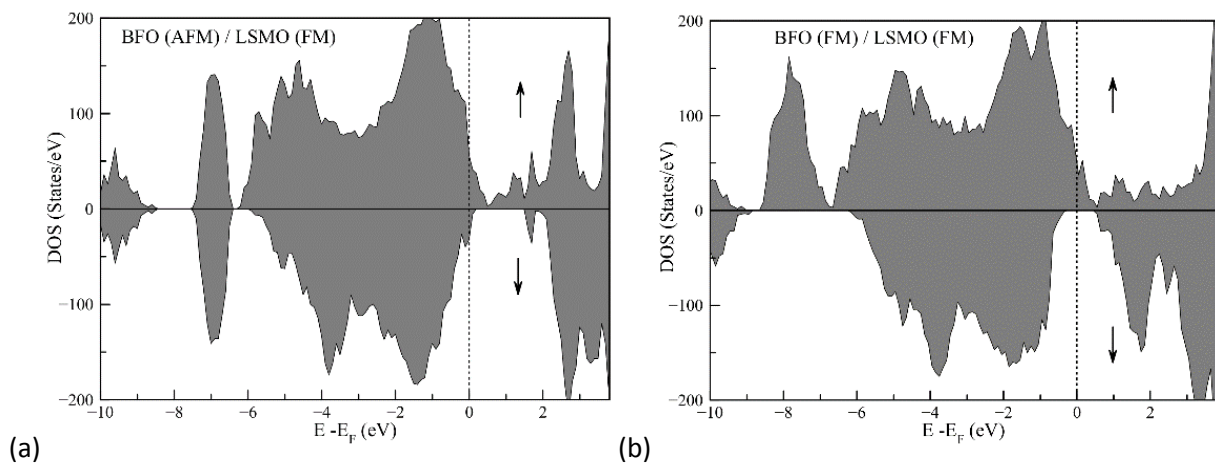


Figura 34. La función TDOS para las heteroestructuras (a) BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y (b) BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM). La energía de Fermi (E_F) se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.

La Figura 35a y 35b muestra la densidad de estado parcial (PDOS) del Fe-3d, Bi-6s, Bi-6p y O-2p en diferentes capas de la película del sistema BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM). La etiqueta "Bi-6s- I_{BFO} ", por ejemplo, se refiere al orbital 6s del Bi de la "capa I" según se señalan las capas en la Figura 32. Además, Fe1 y Fe2 corresponden a los iones de Fe con momentos magnéticos arriba y abajo, respectivamente, como se señala en la Figura 32; esta misma definición se usa para otras figuras. Como se aprecia en la Figura 35b, las PDOS muestran la hibridación entre los estados Bi-6p y O-2p en la banda de valencia (BV) por debajo del nivel de Fermi y en la banda de conducción (BC) por encima del nivel de Fermi; sin embargo, alrededor del nivel de Fermi, la participación de los estados Bi-6p es mínima. Mientras, los estados de Bi-6s se encuentran principalmente en el rango de -9 eV a -8.5 eV sin hibridar con los orbitales de oxígeno convirtiéndolos en electrones fuertemente localizados. (Ravindran et al., 2006)

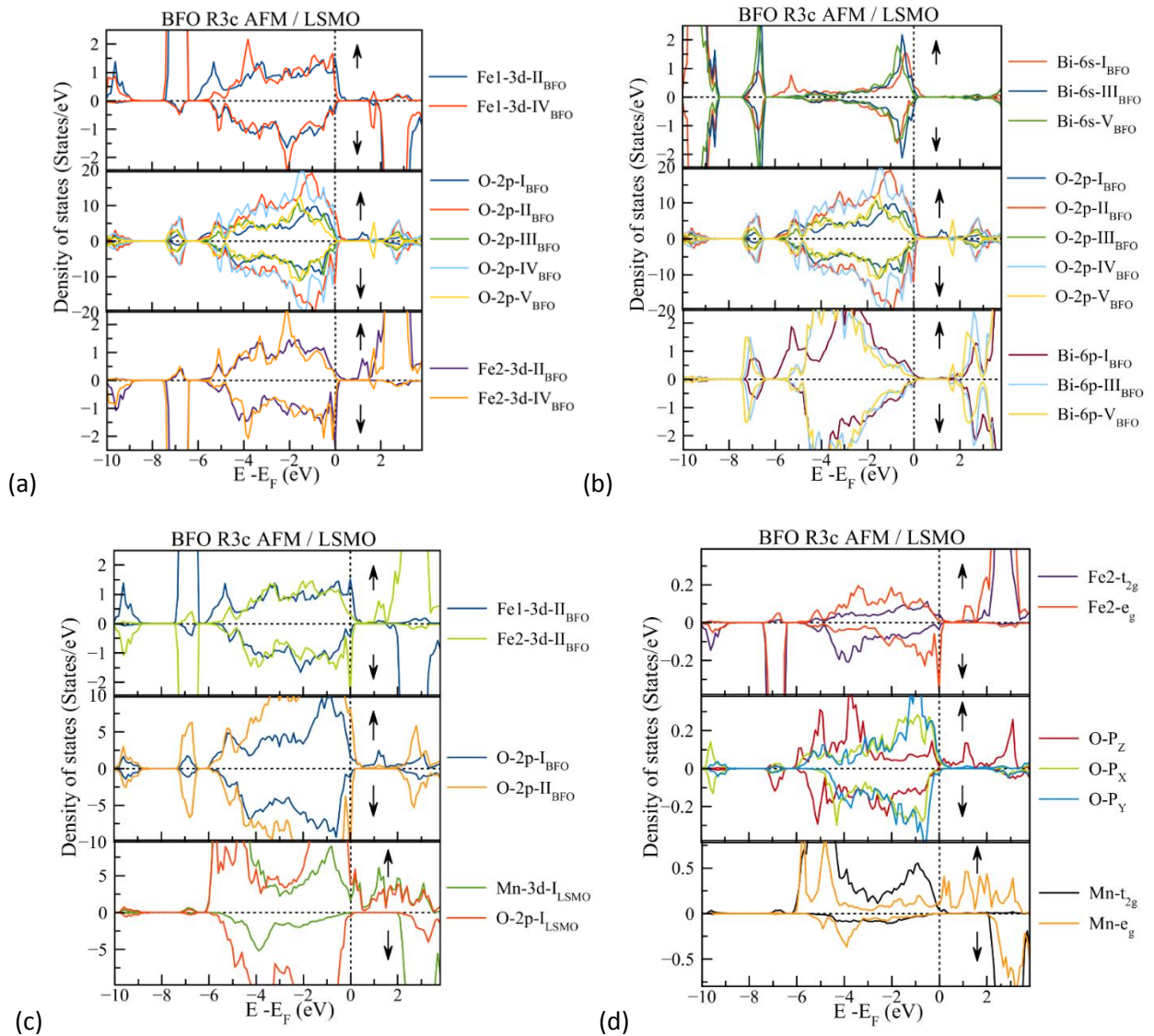


Figura 35. PDOS de: (a) las capas de Fe y O y (b) las capas de Bi y O del BFO, (c) las capas de Fe, O y Mn en la interfaz y (d) aquellas seleccionadas de los estados P_x, P_y y P_z del O y los orbitales t_{2g}, e_g del Fe y Mn en la interfaz del caso R3c-AFM. La energía de Fermi se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.

Por otro lado, se observa una hibridación entre los orbitales Fe-3d y O-2p en todo el rango de energía tanto en la BV como en la BC, lo que indica el alto grado de covalencia entre estos dos iones (Ravindran et al., 2006). Por otra parte, el máximo de la banda de valencia (MBV) está dominado por los estados O-2p, mientras que el mínimo de la banda de conducción (MBC) está dominado principalmente por los estados de Fe-3d. Por esta razón, la energía del bandgap es establecido principalmente por los orbitales O-2p y Fe-3d. Por otra parte, se puede notar que hay un corrimiento de la densidad de estados de los orbitales Bi-6s, Bi-6p, Fe-3d y O-2p de la banda de valencia a un nivel mayor de energía, especialmente para las capas

cercanas a la interfaz. Este corrimiento pasa por encima de E_F (Figura 35a y 35b). El cambio energético implica que hay una transferencia de carga en la heteroestructura, que afecta principalmente los estados desde E_F hasta la banda de conducción.

La Figura 35c muestra las PDOS de los orbitales $Fe1-3d$, $Fe2-3d$, $O-p$ y $Mn-3d$ en las dos primeras capas en la interfaz correspondientes a la película de BFO y del sustrato LSMO. Se observa que hay fuerte hibridación de los iones de $Fe-3d$ y $Mn-3d$ con los $O-2p$ de la misma capa y de capas adyacentes. Por otra parte, se observa que hay fuerte hibridación entre $Fe-e_g$ y $Mn-e_g$ en la interfaz a través de $O-P_z$ (Figura 35d).

La Figura 36a y 36b muestra las PDOS del $Fe-3d$, $Bi-6s$, $Bi-6p$ y $O-2p$ en diferentes capas de las películas del sistema $BFO(R\bar{3}c-FM)/LSMO(R\bar{3}c-FM)$. En la Figura 36b, se observa la hibridación entre los estados $Bi-6p$ y $O-2p$ en la BV por debajo del nivel de Fermi y en la BC por encima del nivel de Fermi. Mientras, los estados del $Bi-6s$ se encuentran principalmente en el rango de -10 eV a -8.5 eV sin hibridar con los orbitales de oxígeno convirtiéndolos en electrones fuertemente localizados (Ravindran et al., 2006). Además, alrededor del nivel de Fermi, la participación de los estados $Bi-6p$ y $Bi-6s$ es prácticamente nula, excepto los estados $Bi-6s$ en la primera capa de BFO más cercana a la interfaz donde su contribución aparece por encima de E_F . Esto último puede ser debido a la fuerte interacción en la interfaz con la superficie del LSMO. Por otro lado, se observa una hibridación entre los orbitales $Fe-3d$ y $O-2p$ en todo el rango de energía, tanto en la BV como en la BC. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 36a y como una diferencia con el sistema $BFO(R\bar{3}c-AFM)/LSMO(R\bar{3}c-FM)$ y el BFO-FM en bulto (Capítulo 3), para el sistema ferromagnético $BFO(R\bar{3}c-FM)/LSMO(R\bar{3}c-FM)$ los estados $Fe1-3d$ y $O-2p$ exhiben una hibridación de naturaleza medio-metal. Este carácter medio-metálico de los estados no es lo que se espera para la película ferroeléctrica de BFO; sin embargo, la razón de tales resultados puede ser asociada a que la simulación solo contempla unas pocas capas de BFO y con ello se impone la fuerte interacción en la interfaz con la superficie del LSMO. De este modo, es esperado que al incrementar el espesor de la película de BFO sea posible demostrar la posibilidad del ordenamiento FE-FM en correspondencia con los resultados experimentales reportados por Camacho-Ramírez et al. (2017), para el sistema BFO/LSMO con espesores de la película de BFO de 10 y 50 nm, mucho mayores que los posibles espesores en nuestros cálculos atendiendo a los recursos de cómputo disponibles. Otra posible razón es que la distorsión Jahn-Teller en el caso BFO-FM es más fuerte que en el caso BFO-AFM. Por eso hay un corrimiento más notable de los estados e_g hacia al nivel de Fermi y de los estados t_{2g} hacia el interior de la BV de más baja de energía, disminuyendo el valor del bandgap y la ocurrencia por tanto de una estructura electrónica de naturaleza medio-metal.

Figura 36c muestra las densidades de estado parciales PDOS de los estados $\text{Fe}1-3d$ y $\text{O}-2p$ en las capas I y II de la película de BFO y los estados $\text{Mn}-3d$ y $\text{O}-2p$ la capa 1 del sustrato LSMO en la interfaz. Se observa que hay fuerte hibridación de los estados $\text{Fe}1-3d$ y $\text{Mn}-3d$ con los correspondientes estados $\text{O}-2p$ en cada capa. Por otra parte, se observa una fuerte hibridación entre los estados $\text{Fe}-e_g$ de la capa II y los estados $\text{Mn}-e_g$ de la capa 1 en la interfaz a través de los estados $\text{O}-P_z$ de la capa I (Figura 36d). Esta fuerte hibridación entre Mn y Fe puede ser la causa que provoque el ferromagnetismo en el BFO cerca de la interfaz como reportan Yu et al. (2010).

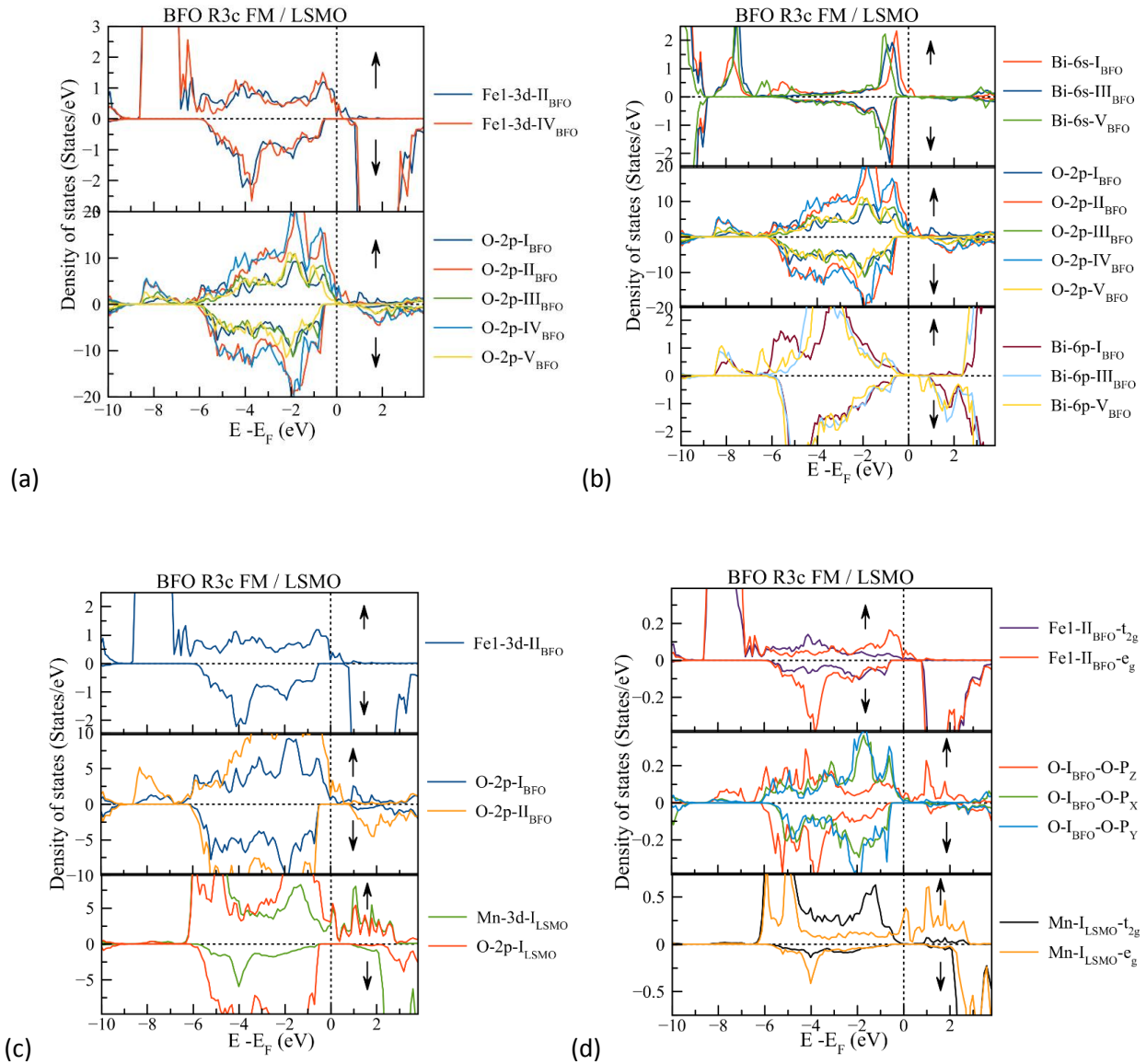


Figura 36. PDOS de: (a) las capas de Fe y O y (b) las capas de Bi y O del BFO, (c) las capas de Fe, O y Mn en la interfaz y (d) aquellas seleccionadas de los estados P_x , P_y y P_z del O y los orbitales t_{2g} , e_g del Fe y Mn en la interfaz del caso R3c-FM. La energía de Fermi se indica con la línea vertical punteada que es posicionada en cero.

La Tabla 14 muestra los valores del momento magnético promedio de los iones La, Sr, Mn, Bi, Fe y O obtenidos para las diferentes capas de las heteroestructuras de BFO/LSMO. Los resultados para el sustrato LSMO muestran que hay una disminución fuerte del valor del momento magnético de los iones de Mn-capas 1 y 3 comparado con los iones de Mn-capas 5 para ambos casos BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM). Esto puede ser debido a que los iones de Mn en la capa 5 no están formando octaedros completos con los iones de O. En esta capa, el Mn solo está hibridizado con el O-capas 5 y el O-capas 4 y no hay presencia de la hibridación del Mn con los O de otra capa. Para disminuir el costo computacional, en nuestro trabajo no simulamos las capas del sustrato de SiO₂, sobre el cual crece el LSMO como está reportado en el trabajo de Ramírez-Camacho, 2017. Debido a que en las capas 1 y 3, los iones de Mn están formando octaedros con los 6 iones de O alrededor, por eso hay más interacción entre el ion de Mn con los iones de O que se encuentran alrededor comparado con los iones de Mn en la capa 5, lo que resulta en una disminución del momento magnético del Mn en las capas 1 y 3 del valor de $3.664 \mu_B$ (correspondiente al LSMO en bulto) a los valores de $3.4350 \mu_B$ y $3.5742 \mu_B$, respectivamente, mientras que el valor del momento magnético del Mn de la capa 5 incrementa a $3.9080 \mu_B$ y $3.8730 \mu_B$ para el caso $R3c$ -AFM y $R3c$ -FM, respectivamente.

Por otra parte, para el caso BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM), la disminución del momento magnético de los iones de Mn de la capa 1 probablemente también conduce a un incremento del momento magnético del O de $\pm 0.047 \mu_B$ a $-0.0623 \mu_B$ en la misma capa, que es antiparalelo al Mn, y un incremento del momento magnético de los Bi-capas I de $\pm 0.009 \mu_B$ a $0.030 \mu_B$. Sin embargo, el acoplamiento de intercambio de los iones de O-capas I con los iones de Mn-capas 1 no tiene influencia en los momentos magnéticos del Fe-capas II excepto con el desplazamiento del perfil de la PDOS hacia arriba de E_F .

Las Figuras 37a y 37b muestran las estructuras de BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) después de la relajación estructural, respectivamente. La línea “azul” en ambas figuras corresponde a la proyección del plano ($\bar{3}01$) del LSMO sobre el cual se proyectan las funciones DE, ELF y OM.

Tabla 14. Valores calculados de los momentos magnéticos de los iones de La, Sr, Mn, Bi, Fe y O para diferentes capas de BFO/LSMO en comparación con el BFO y LSMO en bulto.

	Átomos	Capas	Bulto ($\mu_B/\text{átomo}$)	BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) ($\mu_B/\text{átomo}$)	BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) ($\mu_B/\text{átomo}$)
LSMO	La	2	0.0747	0.0683	0.0679
		4	0.0194	0.0962	0.0874
	Sr	2	0.0194	0.0212	0.0195
		4	0.0747	0.0294	0.0305
	Mn	1	3.6641	3.4102	3.5199
		3	3.6640	3.5672	3.5630
		5	No hay	3.9137	3.8743
	O	1	-0.0248	-0.0901	-0.0669
		2	-0.0250	-0.0105	-0.0199
		3	-0.0249	-0.0544	-0.0623
		4	-0.0250	-0.0438	-0.0577
		5		-0.1575	-0.2294
BFO	Bi	I	± 0.009	0.0289	0.0411
		III	± 0.009	0.0019 (-0.0012)	0.0195
		V		0.0019 (-0.0004)	0.0268
	Fe	II	± 4.067	4.0731(-4.0903)	4.0982
		IV	± 4.067	4.0776 (-4.0786)	4.1894
		VI		4.0693 (-4.0680)	3.8995
	O	I	± 0.047	-0.0623	0.0249
		II	± 0.047	0.0127 (-0.0301)	0.2135
		III	± 0.047	0.0378 (-0.0506)	0.2319
		IV	± 0.047	0.0255 (-0.0227)	0.2364
		V		0.0566 (-0.0553)	0.2329
		VI		0.028 (-0.0307)	0.1125

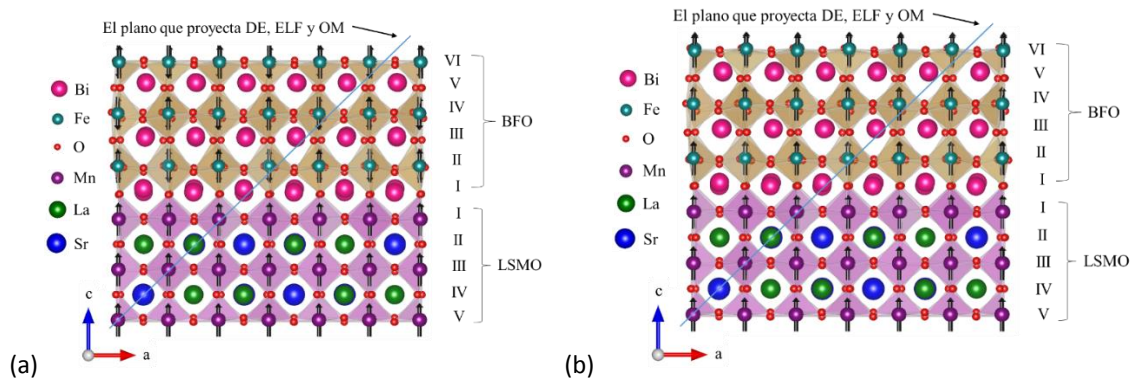


Figura 37. Estructura de las heteroestructuras (a) BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y (b) BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) después de la relajación. La línea describe el plano sobre el que se proyectan las funciones DE, ELF y OM en las Figuras 38 y 39.

Las Figuras 38a y 39a muestran la densidad de electrones proyectada en el plano $(\bar{3}01)$ del LSMO para el caso BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM), respectivamente, donde se puede observar una pequeña densidad de carga compartida entre el ion O^{2-} con los iones Bi^{3+} y Fe^{3+} . La naturaleza direccional de la distribución de carga que se observa entre los iones Fe^{3+} y O^{2-} confirma la presencia de semicovalencia y/o covalencia en los enlaces Fe-O, como se discutió anteriormente en los análisis TDOS y PDOS, y se atribuye a los electrones que ocupan los orbitales moleculares más altos cerca del nivel de Fermi. Tales orbitales permiten o proporcionan las interacciones de super-intercambio o de doble intercambio entre los estados $Fe-e_g$ a través de los estados O-2p. Estas interacciones son importantes porque permiten la posibilidad que la película de BFO se comporte como ferromagnético. Por otro lado, las Figuras 38b y 39b muestran la función ELF proyectada en el plano $(\bar{3}01)$ del LSMO para los casos BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM), respectivamente. Para ambos ordenamientos de la película de BFO se observa que la función ELF es asimétrica alrededor de los iones Bi^{3+} como resultado de la presencia del *par-aislado* de los estados Bi-6s. Tal distribución asimétrica de la carga del *par-aislado* se concentra en la dirección $[111]$ y como fue discutido en el Capítulo 3, constituye la causa principal de la gran contribución a la polarización espontánea en el BFO.

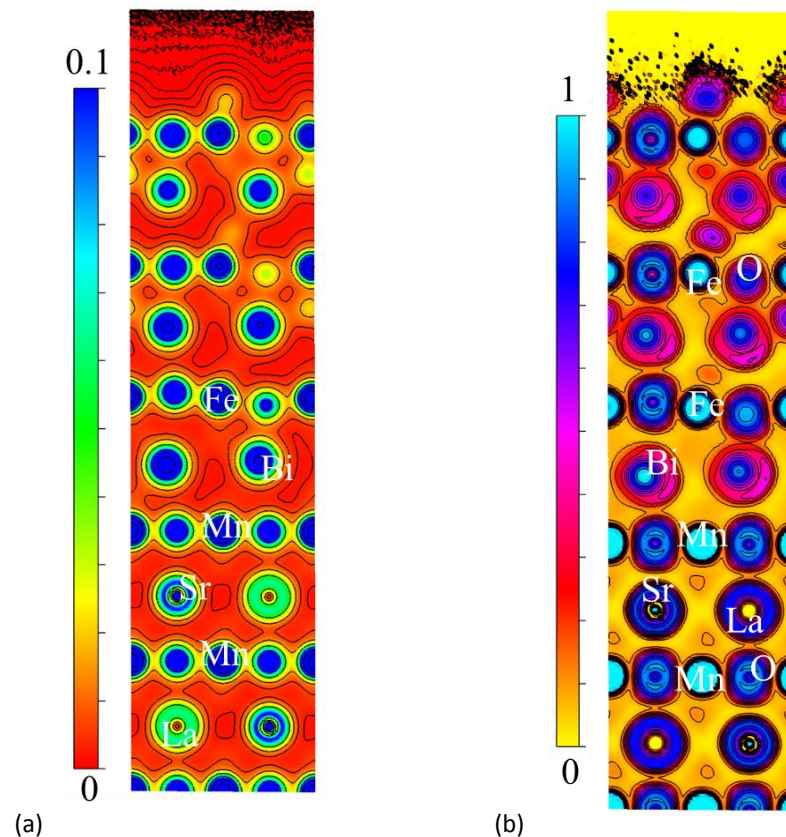


Figura 38. Proyección de la función (a) DE y (b) ELF de la heteroestructura BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM).

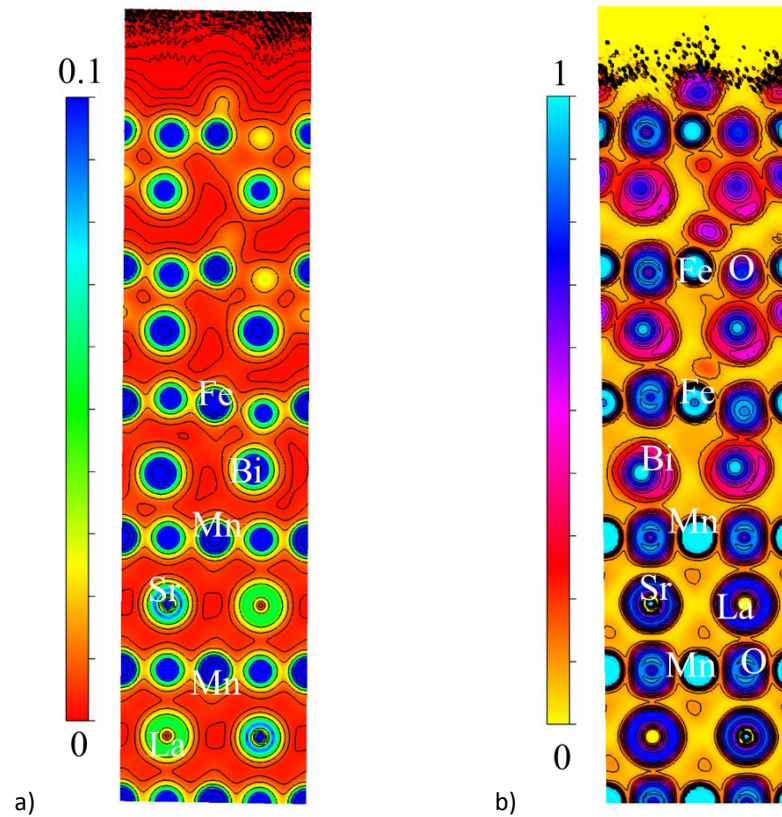


Figura 39. Proyección de la función (a) DE y (b) ELF de la heteroestructura de BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM).

5.3 Conclusiones parciales

Se logró la simulación de las heteroestructuras BFO/LSMO con la orientación $(012)_H$ y con ordenamientos AFM y FM de la película de BFO. Los resultados estructurales muestran que los parámetros a y b de la película de BFO se restringen por los parámetros de red del LSMO, sin embargo, hubo un aumento en el parámetro c del BFO de 7.8495 Å a 8.0830 Å para el caso AFM y a 8.2960 Å para el caso FM. La estructura electrónica de las películas de BFO demuestran la esperada simetría en la contribución de los estados de espín-arriba y espín-abajo para el caso antiferromagnético, mientras para el caso ferromagnético se describe una asimetría de la distribución de los estados del tipo medio-metal sin la definición de un bandgap que describa el carácter ferroeléctrico. La razón de tales resultados puede ser asociada a que la simulación solo contempla unas pocas capas de BFO y con ello se impone la fuerte interacción en la interfaz con la superficie del LSMO. Otra posible razón es que la distorsión Jahn-Teller en el caso BFO-FM es más fuerte que en el caso BFO-AFM. Por eso hay un corrimiento más notable de los estados e_g hacia al nivel de Fermi y de los estados t_{2g} hacia el interior de la BV de más baja de energía, disminuyendo el valor del bandgap y la ocurrencia por tanto de una estructura electrónica de naturaleza medio-metal.

Capítulo 6. Conclusiones

- Usando el formalismo DFT + U implementado en el paquete computacional Quantum Espresso, se calcularon con éxito las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y ferroeléctricas tanto en las partes como en el todo de las heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, enfocados en la explicación de los resultados experimentales sobre las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas obtenidas previamente en el CNyN sobre tales heteroestructuras integradas a sustratos de Si.
- Se ha demostrado que si el compuesto BFO se crece con la orientación preferencial (012) cómo se reportó experimentalmente, los momentos magnéticos se pueden establecer con un orden FM estable como consecuencia de un pequeño aumento de las distorsiones romboédricas con respecto a la estructural AFM-G a través de la disminución del ángulo de Fe-O-Fe y el aumento de los ángulos de inclinación y rotación octaédricos de FeO_6 .
- El ordenamiento FM en el BFO está fuertemente relacionado con un mayor grado de covalencia en los enlaces Fe-O entre los orbitales e_g de espín-up del Fe y los $2p$ del oxígeno, que se establece mediante interacciones de intercambio indirecto como el super-intercambio y/o doble intercambio mediadas por los iones oxígenos ubicados entre los iones de Fe. Las características de la estructura electrónica del posible ordenamiento FM en el compuesto BFO predicen su potencial aplicación como semiconductor magnético en inversores de espín para la Espintrónica.
- Los valores de polarización espontánea son muy similares independientemente del orden magnético AFM-G y/o FM, y están en buena correspondencia con los reportes experimentales donde la mayor contribución de polarización electrónica se debe al *par-aislado* de los iones de Bi. Estos resultados confirman la hipótesis sobre la posibilidad y compatibilidad de la coexistencia de ordenamiento FE y FM en el compuesto BFO siempre que se haya producido en las condiciones reportadas por Ramírez-Camacho et al. (2017).
- Se ha investigado con éxito el efecto del orden y desorden en la ocupación del sitio A por los iones La^{3+} y Sr^{2+} sobre la estabilidad del orden ferromagnético en el LSMO con simetría $R\bar{3}c$.
- Se ha demostrado que la disposición ferromagnética del LSMO con los iones La^{3+} y Sr^{2+} distribuidos aleatorios es más estable que aquéllos con una ocupación ordenada del sitio A. Con la configuración

aleatoria, no es posible distinguir entre los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} de modo que se favorece el mecanismo de doble-intercambio que se ve reforzado por el alto grado de covalencia en los enlaces Mn-O cerca del nivel de Fermi entre los orbitales espín-arriba $\text{Mn-}e_g$ con los orbitales O-2p. Por el contrario, en la configuración ordenada, es posible distinguir los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} , por lo que no se favorece el mecanismo de doble-intercambio. Se demuestra que para la simetría romboédrica, el Mn^{4+} causa la disminución del bandgap para los estados espín-abajo, sin embargo, se mantiene la naturaleza medio-metálica.

- Se logró la simulación de las heteroestructuras BFO/LSMO con la orientación $(012)_H$ y con ordenamientos AFM y FM de la película de BFO. Los resultados estructurales de las heteroestructuras BFO/LSMO muestran que los parámetros a y b de la película de BFO se restringen por los parámetros de red del LSMO, sin embargo, hubo un mayor aumento en el parámetro c para el ordenamiento FM del BFO comparado al AFM. En la interfaz de la heteroestructura BFO/LSMO hay una fuerte hibridación entre los estados $\text{Fe-}e_g$ y $\text{Mn-}e_g$ a través de los estados O- P_z para ambas superceldas: BFO($R3c$ -AFM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM) y BFO($R3c$ -FM)/LSMO($R\bar{3}c$ -FM).
- La estructura electrónica de las películas de BFO demuestran la esperada simetría en la contribución de los estados de espín-arriba y espín-abajo para el caso antiferromagnético, mientras para el caso ferromagnético se describe una asimetría de la distribución de los estados del tipo medio-metal sin la definición de un bandgap que describa el carácter ferroeléctrico. La razón de tales resultados puede ser asociada a que la simulación solo contempla unas pocas capas de BFO y con ello se impone la fuerte interacción en la interfaz con la superficie del LSMO. De este modo, es esperado que al incrementar el espesor de la película de BFO sea posible demostrar la posibilidad del ordenamiento FE-FM en correspondencia con los resultados experimentales reportados por Camacho-Ramírez et al. (2017), para el sistema BFO/LSMO con espesores de la película de BFO de 10 y 50 nm, mucho mayores que los posibles espesores en nuestros cálculos atendiendo a los recursos de cómputo disponibles.
- Con el trabajo de esta tesis se logró con éxito dar explicación de los resultados experimentales obtenidos previamente en el CNyN sobre la coexistencia de ordenamientos ferroeléctrico y ferromagnético por primera vez observada en películas delgadas del compuesto BiFeO_3 crecidas sobre películas del compuesto medio-metal ferromagnético $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. Sin embargo, debido al tiempo y los recursos computacionales no se logró terminar la parte de la hipótesis sobre predecir el acoplamiento magnetoelectrónico entre ambos ordenamientos en presencia de campos eléctricos y/o magnéticos.

6.1 Recomendaciones

Atendiendo a los resultados obtenidos y las potencialidades que ofrecen los cálculos por primeros principios, el presente trabajo sugiere:

- Realizar el estudio de las propiedades magnéticas del BFO en heteroestructuras BFO/LSMO teniendo en cuenta el efecto espín-órbita.
- Calcular con modelos de más capas del compuesto BFO sobre LSMO para lograr que la película de BFO exprese un comportamiento dieléctrico y ferroeléctrico en correspondencia con la evidencia experimental obtenida en el CNyN/UNAM y publicada recientemente.
- Estudiar las propiedades ferroeléctricas y magnéticas bajo la aplicación de un campo eléctrico y/o magnético externo aplicado.

Literatura citada

- Albrecht, D., Lisenkov, S., Ren, W., Rahmedov, D., Kornev, I.A., Bellaiche, L., 2010. Ferromagnetism in multiferroic BiFeO₃ film: A first-principles-based study. *Phys. Rev. B*, 81(14), 140401/4 página.
- Anderson, P.W., 1961. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.*, 124(1), 41-53.
- Anderson, P.W., Hasegawa, H., 1955. Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.*, 100(2), 675-681.
- Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A.I., 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9(4), 767-808.
- Anisimov, V.I., Solovyev, I.V., Korotin M.A., Czyżyk, M.T., Sawatzky, G.A., 1993. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48(23), 16929-16934.
- Anisimov, V.I., Zaanen, J., Andersen, O.K, 1991. Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I. *Phys. Rev. B*, 44(3), 943-954.
- Anota, E.C., Ribas-Selva, J.F., 2004. La aproximación LDA+U en la teoría DFT. *Revista Mexicana de Física*, 50(2), 88-95.
- Banach, G., Tyer, R., Temmerman, W.M., 2004. Study of half-metallicity in LSMO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276(3), 1963–1964.
- Bechlars, B., D'Alessandro, D.M., Jenkins, D.M., Iavarone, A.T., Glover, S.D., Kubiak, C.P., Long, J.R., 2010. High-spin ground states via electron delocalization in mixed-valence imidazolate-bridged divanadium complexes. *Nature Chemistry*, 2(5), 362–368.
- Bersuker, I.B., 2012. Pseudo Jahn-Teller Origin of Perovskite Multiferroics, Magnetic-Ferroelectric Crossover, and Magnetoelectric Effects: The d⁰-d¹⁰ Problem. *Phys. Rev. Lett.*, 108(13), 137202/5 páginas.
- Bloch, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24), 17953-17979.
- Blundell, S., 2007. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press.
- Borisevich, A.Y., et al., 2010. Suppression of Octahedral Tilts and Associated Changes in Electronic Properties at Epitaxial Oxide Heterostructure Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 105(8), 087204/ 4 páginas.
- Borisov, V., Ostanin, S., Mertig, I., 2017. Multiferroic properties of the PbTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ interface studied from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 29(17), 175801.

- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- Böttcher, D., Henk, J., 2013. Magnetic properties of strained $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25(13), 136005.
- Calderon, M. J., Liang, S., Yu, R., Salafranca, J., Dong, S., Yunoki, S., Brey, L., Moreo, A., Dagotto, E., 2011. Magnetoelectric coupling at the interface of $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ multilayers. *Phys. Rev. B* 84(2), 024422/ 5 páginas.
- Catalan, G., Scott, J.F., 2009. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv. Mater.* 21(24), 2463-2485.
- Charles Kittel, 1996. *Introduction to Solid State Physics*. Nueva York: Wiley. ISBN 0471142867B, 13: 5188-5192.
- Cococcioni, M., de Gironcoli, S., 2005. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B*, 71(3), 035105/16 páginas.
- Coey, J.M.D., 2009. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Colizzi, G., Filippetti, A., Fiorentini, V., 2007. Magnetism of $\text{La}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$ under high pressure from first principles. *Phys. Rev. B*, 76(6), 064428/9 páginas.
- Cui, B., Song, C., Mao, H., Yan, Y., Li, F., Gao, S., Peng, J., Zeng, F., Pan, F., 2016. Manipulation of Electric Field Effect by Orbital Switch. *Adv. Funct. Mater.* 26(5), 753-759.
- Dai, J.-Q., Xu, J.-W., Zhu J.-H., 2017. First-principles study on the multiferroic BiFeO_3 (0001) polar surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 392, 135-143.
- David, S.S., Janice, A.S., 2009. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Springer. ISBN: 978-0-470-37317-0.
- de Gennes, P.-G., 1960. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals. *Phys. Rev.*, 118(1), 141-154.
- Dixit, H., Lee, J.H., Krogel, J.T., Okamoto, S., Cooper, V.R., 2015. Stabilization of weak ferromagnetism by strong magnetic response to epitaxial strain in multiferroic BiFeO_3 . *Scientific Reports* 5(12969).
- Dzyaloshinskii, I.E., 1957. Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism In Antiferromagnetic Substances. *Sov. Phys. Soviet Physics JETP*, 5(6), 1259-1272.
- Ederer, C., Spaldin, N.A., 2005. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physic. Rev. B*, 71(6), 060401/4 páginas.
- Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F., 2006. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104), 759-765.

- Evans, D.M., Schilling, A., Kumar, A., Sanchez, D., Ortega, N., Arredondo, M., Katiyar, R.S., Gregg, J.M., Scott, J.F., 2013. Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT. *Nature Communications*, 4(1534).
- Fermi, E., 1927. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune priopriet dell'Atomo. *Accademia Zazionale dei Lincei*, 6, 602-607.
- Ferrari, V., Pruneda, J.M., Emilio, A., 2006. Density functionals and half-metallicity in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *phys. stat. sol. a*, 203(6), 1437–1441.
- Fischer, P., Polomska, M., Sosnowska, I., Szymanski, M., 1980. Temperature Dependence of the Crystal and Magnetic Structure BiFeO_3 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 13(10), 1931-1940.
- Gajek, M., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouane, K., Fontcuberta, J., Barhtèlèmy A., Fert, A., 2007. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials*, 6(4), 296-302.
- Gan, H.M. Albert, Lim, K.P., Chen, S.K., Talib, Z.A., Wong, J.K., 2011. Structural, microstructural and electrical properties of $\text{La}_{0.67}(\text{Ba},\text{Sr})_{0.33}\text{MnO}_3$ system, *AIP. Conf. Proc.* 1328, 254-256.
- Giannozzi P. et al., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21(39), 395502; <http://www.quantum-espresso.org>.
- Goodenough, J.B., 1955. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$. *Physical Review*, 100(2), 564-573.
- Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20), 1494-1497.
- Hammer, B., Hansen, L.B., Norskov, J.K., 1999. Improved adsorption energetics within density functional theory using revised Perdew-Burke Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, 59(11), 7413-7421.
- He, C., Ma, Z.-J., Sun, B.-Z., Sa, R.-J., Wu, K., 2015. The electronic, optical and ferroelectric properties of BiFeO_3 during polarization reversal: A first principle study. *J. Alloy. Comp.* 623, 393-400.
- Heron, J.T., Schlom, D.G., Ramesh, R., 2014. Electric field control of magnetism using BiFeO_3 -based heterostructures. *Appl. Phys. Rev.* 1(2), 021303.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B), B864-B871.
- Hwang, H.Y., Cheong, S.-W., Ong, N.P., Batlogg, B., 1996. Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77(10), 2041-2044.
- Ishizawa, N., Inagaki, Y., 2008. A guide to Discriminating the Rhombohedral Cell from the Face-Centred Pseudo Cubic Cell. セラミックス基盤工学研究センター年報, 8, 35-49

- Jonker, G.H., Van Santen, J.H., 1950. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3), 337-349.
- Jun, J., Chen, Q.M., Liu, X., 2018. First-principles study on the electronic structure and optical properties of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-s}$ materials with oxygen vacancies defects. *Current Applied Physics*, 18(12), 200-208.
- King-Smith, R.D., Vanderbilt, D., 1993. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47(3), 1651-1654.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A), A1133-A1138.
- Kokalj, A., 2003. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.*, 28(2), 155-168. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
- Kozlenko, D.P., Goncharenko, I.N., Savenko, B.N., Voronin, V.I., 2004. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(37), 6755–6762.
- Kubel, F., Schmid, H., 1990. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta Cryst.*, B46(6), 698-702.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B Condens Matters.*, 37(2), 785-789.
- Li, J., Sun, L., Shenai, P.M., Wang, J., Zheng, H., Zhao, Y., 2015. A first-principles study of oxygen vacancy induced changes in structural, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 973-980.
- Lisenkov, S., Rahmedov, D., Bellaiche, L., 2009. Electric-Field-Induced Paths in Multiferroic BiFeO_3 from Atomistic Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 103(4), 047204/4 páginas.
- Lu, C., Hu, W., Tian, Y., and Wu, T., 2015. Multiferroic oxide thin films and heterostructures. *Appl. Phys. Rev.* 2, 021304.
- Ma, C., Yang, Z., Picozzi, S., 2006. Ab initio electronic and magnetic structure in $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: strain and correlation effects. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 7717–7728.
- Martin, L.W., 2010. Engineering functionality in the multiferroic BiFeO_3 – controlling chemistry to enable advanced applications. *Dalton Trans.* 39(45), 10813-10826.
- Maurice J.-L., et al, 2003. Strain relaxation in the epitaxy of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ grown by pulsed-laser deposition on $\text{SrTiO}_3(001)$. *Philosophical Magazine*, 83(28), 3201–3224.

- Medarde, M., Mesot, J., Lacorre, P., Rosenkranz, S., Fischer, P., Gobrecht, K., 1995. High-pressure neutron-diffraction study of the metallization process in PrNiO_3 . *Phys. Rev. B*, 52(13), 9248-9258.
- Modak, P., Lahiri, D., Sharma, S.M., 2016. Correlation between Structure and Ferromagnetism in Nano- BiFeO_3 . *J. Phys. Chem. C*, 120(15), 8411-8416.
- Momma, K., Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12), 5188-5192.
- Moriya, T., 1960. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120(1), 91-98.
- Neaton, J.B., Ederer, C., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A., Rabe, K.M., 2005. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 71(1), 014113/ 8 páginas.
- Neumann, R.F., Bahiana, M., Binggeli, N., 2012. Magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3(001)$ heterojunctions: Chemically abrupt vs. atomic intermixed interface. *EPL*, 100(6), 67002.
- Newnham, R.E., 2004. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 620.112 N55P.
- Nordstrom, L.S., David, J., 2006. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer.
- Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., Redfern, S. A. T., Catalan, G. and Scott, J. F., 2008. β phase and $\gamma - \beta$ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 77(1), 014110/ 11 página.
- Park, J.-H, Vescovo, E., Kim, H.-H., kwon, C., Ramesh, R., Venkatesan, T., 1998. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392, 794–796.
- Perdew J.P., Zunger A., 1981. Self-interaction correction to density-funtional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10), 5048-5079.
- Perdew, J., P., Burke, K., Emzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865- 3868.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671-6687.

- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K., 2008. Restoring the Density Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100(13), 136406/ 4 páginas.
- Ramesh, R., Aggarwal, S., Auciello, O., 2001. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. *J. Mater. Sci. Eng.*, 32(2001), 191-236.
- Ramesh, R., Spadin, N.A., 2007. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials*, 6, 21-29.
- Ramírez-Camacho, M.C., et al., 2017. Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity in strained multiferroic BiFeO₃ thin films on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si substrates. *Acta Materialia* 128, 451-464.
- Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., 2006. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 74(22), 224412/ 18 páginas.
- Resta, R., 1992. Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics* 136(1), 51-55.
- Resta, R., 1994. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: The geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.* 66(3), 899-915.
- Resta, R., Vanderbilt, D., 2007. Theory of Polarization: A Modern Approach. In: *Physics of Ferroelectrics. Topics in Applied Physics*, vol 105. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Richard, M.M., 2004. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- Rivero, P., Meunier, V., Shelton, W., 2016. Electronic, structural, and magnetic properties of LaMnO₃ phase transition at high temperature. *Phys. Rev. B*, 93(2), 024111/ 10 páginas.
- Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., Fässler, T.F., 1997. ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36(17), 1808-1832.
- Schmid, H., 1994. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162 (1), 317-338
- Scott, J.F., 2007. Multiferroic Memories. *Nature Materials*, 6, 256-257.
- Scott, J.F., 2012. Applications of magnetoelectrics. *J. Mater. Chem.*, 22(11), 4567-4574.
- Slater, J.C., 1937. Wave Functions in a Periodic potential. *Phys. Rev.*, 51(10), 846-851.
- Sui, Y., et al., 2015. Enhancement of multiferroic in BiFeO₃ by Co doping. *Journal of Alloys and Compounds* 645, 78-84.
- Sun, W., Ceder, G., 2013. Efficient creation and convergence of surface slabs. *Surface Science*, 617, 53–59.

- Takeda, T., Ohara, S., 1974. Magnetic Structure of the Cubic Perovskite Type SrMnO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 37, 275-275.
- Thomas, L.H., 1927. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542-548.
- Tsui, F., Smoak, M.C., Nath, T.K., Eom, C.B., 2000. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 76(17), 2421-2423.
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11), 7892-7895.
- Vanderbilt, D., King-Smith, R. D., 1993. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, 48(7), 4442-4455.
- Vincent, G., Manuel, B., Agnès, B., 2015. Artificial multiferroic heterostructures for an electric control of magnetic properties. *C. R. Physique* 16, 168-181.
- Wang, K.F., Liu, J.M., and Ren, Z.F., 2009. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 58(4), 321-448.
- Wei, J., et al., 2017. Structural Distortion, Spin-Phonon Coupling, Interband Electronic Transition, and Enhanced Magnetization in Rare-Earth-Substituted Bismuth Ferrite. *Inorg. Chem.* 56(15), 8964-8974.
- Yu, P., Chu, Y.H., Ramesh, R., 2012. Oxide interfaces: pathways to novel phenomena. *Materialstoday*, 15(7-8), 320-327.
- Yu, P., et al., 2010. Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in $\text{BiFeO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Heterostructures. *Physical Review Letters*, 105(2), 027201/ 5 páginas.
- Yuhuan, X., 1991. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. The Netherlands: North-Holland.
- Zener, C., 1951. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Phys. Rev.*, 82(3), 403-405.
- Zheng, H., Wang, J., Lofland, S.E., Ma, Z., Mohaddes-Ardabili, L., Zhao, T., Salamanca-Riba, L., Shinde, S.R., Ogale, S.B., Bai, F., Viehland, D., Jia, Y., Schlom, D.G., Wuttig, M., Roytburd, A., Ramesh, R., 2004a. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. *Nanostructures*. *Science*, 303(5658), 661-663.
- Zheng, H., Wang, J., Mohaddes-Ardabili, L., Wuttig, M., Salamanca-Riba, L., Schlom, D.G., Ramesh, R., 2004b. Three-dimensional heteroepitaxy in self-assembled $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 85(11), 13.
- Zhou, Y., Lu, Z., Xu, S., Xu, D., Yang, Z., 2015. Theoretical Study of Cubic and Orthorhombic $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as a Potential Solid Oxide Fuel Cell Cathode. *FUEL CELLS*, 15(6), 839-844.

Anexo A. Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales que se usan en la sección 2.5 son mostrados abajo y se pueden descargar en el sitio web de Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009). <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>

- **LDA-uspp**

Tipo de Pseudopotencial: uspp

Tipo de Funcional: LDA

bi_lda_v1.uspp.F.UPF

fe_lda_v1.5.uspp.F.UPF

o_lda_v1.2.uspp.F.UPF

- **PBE-uspp**

Tipo de Pseudopotencial: uspp

Tipo de Funcional: PBE

bi_pbe_v1.uspp.F.UPF

fe_pbe_v1.5.uspp.F.UPF

o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF

- **PBEsol-uspp**

Tipo de Pseudopotencial: uspp

Tipo de Funcional: PBESOL

bi_pbesol_v1.uspp.F.UPF

fe_pbesol_v1.5.uspp.F.UPF

o_pbesol_v1.2.uspp.F.UPF

- **PBE-paw**

Tipo de Pseudopotencial: PAW

Tipo de Funcional: PBE

Bi.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.upf

Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.1.upf

O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.upf

Anexo B. Matriz de transformación

La celda de construcción (CC) que contiene 40 átomos, 8 Bi, 8 Fe y 24 O para el BiFeO_3 y 8 La/Sr, 8 Mn y 24 O para el $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ se obtiene de la celda hexagonal mediante la transformación lineal (Ishizawa et al., 2008):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_F = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_H = \begin{pmatrix} -4/3 & -2/3 & 1/3 \\ 2/3 & -2/3 & 1/3 \\ 2/3 & 4/3 & 1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_H$$

donde la transformación entre la celda hexagonal (H) y la celda primitiva romboédrica (R) es

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_R = \begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_H$$

y la transformación entre las celdas pseudocúbicas (F) centradas en la cara y la celda primitiva romboédrica (R) es

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_F = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_R$$

Anexo C. Detalles de la simulación

C.1 Detalles computacionales

Todas las simulaciones presentadas en este trabajo se realizaron con el paquete computacional Quantum Espresso. (Giannozzi et al., 2009) version 5.3.0 o posterior.

Pseudopotenciales PBE-paw:

Todos los pseudopotenciales utilizados en este trabajo son pseudopotenciales PAW. Se pueden descargar en el sitio web de Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009).

Bi.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.upf
 Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.1.upf
 La.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF
 Sr.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.upf
 Mn.pbe-spn-kjpaw_psl.0.3.1.upf
 O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.upf

Tabla 15. Parámetros técnicos usados para el cálculo sobre el compuesto BiFeO₃ en bulto.

	BiFeO₃ en bulto	La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ en bulto	Heteroestructura BFO/LSMO
Celda utilizada para el cálculo	Figura 18	Figura 24	Figura 32
Criterio de convergencia de las posiciones atómicas y las constantes de red	cuando la energía total y la fuerza que actúa sobre cada átomo cambia menos que $\text{etot_conv_thr} = 1.0\text{D}-4$ y $\text{forc_conv_thr} = 1.0\text{D}-3$ entre dos pasos consecutivos del proceso autoconsistente		
Energía de corte para la función de onda (Ry)	75	80	55
Energía de corte para densidad de carga (Ry)	600	640	440
Factor de mezcla para la autoconsistencia (palabra clave: mixing beta)	0.1	0.1	0.1
Valor de la propagación gaussiana (Ry) para la zona de Brillouin	0.02	0.02	0.02
Para sistemas altamente no homogéneos	Mezcla de Broyden de densidad de carga, con la detección de Thomas-Fermi dependiente de la densidad local (palabra clave: mixing_mode = 'TF local')		
Las mallas de puntos-k de Monkhorst-Pack usadas para la optimización de la estructura	3x3x3	1x3x3	1x1x1
Las mallas de puntos-k de Monkhorst-Pack para los cálculos de la estructura electrónica	9x9x9	3x9x9	2x2x2
Valor óptimo del potencial de Hubbard (U)	$U_{\text{Fe}} = 5 \text{ eV}$	$U_{\text{Mn}} = 3 \text{ eV}$	$U_{\text{Fe}} = 5 \text{ eV}; U_{\text{Mn}} = 3 \text{ eV}$
Cálculo de la contribución electrónica a la polarización	Se usan 5 cadenas simétricas que consisten en 7 puntos-k		

C.2 Programas utilizados para analizar los resultados

C.2.1 Visualización estructural, densidad electrónica, función de localización electrónica y orbital molecular

- VESTA (Momma y Izumi, 2011)
- Xcrysden (Kokalj, 2013)

C.2.2 Análisis numérico, DOS y PDOS

- MagicPlot Student 2.7.2, 2016 (Magicplot System, LLC, www.magicplot.com; <https://magicplot.com/>)
- Origin (Origin (OriginLab, Northampton, MA; OriginPro 9.0.0 (64-bit) SR2 b87; <http://www.OriginLab.com>)
- Excel de Microsoft Word 2013

Anexo D. Cálculo no-colineal

Tabla 16. Los valores de la energía total, la magnetización total, la magnetización absoluta y los momentos magnéticos (en μ_B) en las coordenadas (x, y, z) de los iones de Bi^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} para el ordenamiento FM usando el modelo de disposición colineal y el modelo no-colineal conjuntamente con las correlaciones del acoplamiento de espín-orbita (AEO). Estos resultados se obtuvieron empleando el método de la aproximación del campo auto-consistente. Del análisis comparativo, los efectos del AEO pueden ser ignorados.

	Colineal	No-colineal + AEO
Energía total	-10883.7486 Ry	-10883.7487 Ry
Magnetización total	40.00 μ_B /celda	-0.00 0.00 40.00 μ_B /celda
Magnetización absoluta	40.03 μ_B /celda	40.04 μ_B /celda
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	-0.000034 -0.000014 0.007964
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	0.000043 0.000004 0.007953
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	-0.000009 -0.000071 0.007956
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	0.000066 -0.000002 0.007955
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	0.000085 0.000047 0.007957
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	0.000045 0.000039 0.007957
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	-0.000023 -0.000168 0.007952
Bi	0.0000 0.0000 0.0080	0.000265 0.000099 0.007958
Fe1	0.0000 0.0000 3.9182	0.000383 0.000782 3.918180
Fe2	0.0000 0.0000 3.9182	0.000360 -0.000425 3.918187
Fe1	0.0000 0.0000 3.9182	-0.000332 -0.000265 3.918187
Fe1	0.0000 0.0000 3.9182	0.000075 0.000443 3.918170
Fe1	0.0000 0.0000 3.9182	-0.000320 0.000377 3.918188
Fe2	0.0000 0.0000 3.9182	-0.000374 -0.000201 3.918183
Fe2	0.0000 0.0000 3.9182	-0.000244 -0.000291 3.918179
Fe2	0.0000 0.0000 3.9182	-0.000075 -0.000351 3.918185
O	0.0000 0.0000 0.2056	0.000212 -0.000085 0.205546
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000141 -0.000146 0.205537
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000087 -0.000416 0.205531
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000149 0.000072 0.205538
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000194 0.000116 0.205516
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000093 -0.000044 0.205538
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000412 0.000525 0.205534
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000136 -0.000487 0.205533
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000041 -0.000734 0.205521
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000452 0.000295 0.205548
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000252 0.000147 0.205528
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000065 -0.000292 0.205524
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000224 0.000292 0.205531
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000185 0.000014 0.205544
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000039 0.000124 0.205563
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000176 0.000061 0.205526
O	0.0000 0.0000 0.2055	-0.000215 0.000255 0.205546
O	0.0000 0.0000 0.2056	-0.000085 -0.000055 0.205531
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000101 -0.000059 0.205528
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000217 0.000152 0.205550
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000032 -0.000129 0.205547
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000364 -0.000203 0.205541
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000423 0.000200 0.205553
O	0.0000 0.0000 0.2055	0.000192 0.000243 0.205532

Anexo E. Celda cúbica $Pm\bar{3}m$ del BiFeO_3

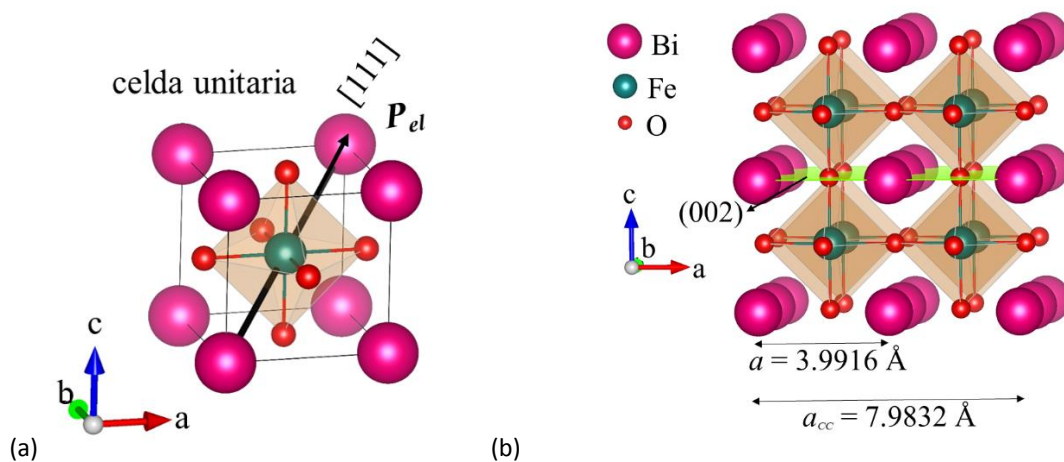


Figura 40. (a) Celda unitaria del BiFeO_3 en fase paraeléctrica-cúbica- $Pm\bar{3}m$. (b) Celda de construcción (CC) usada para el cálculo de la polarización espontánea.