Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física
Valparaíso, Chile

UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Efectos de vacancias de oxígeno en la polarización eléctrica de $SrTiO_{3-\delta}$ sustituido con Co y Fe

Emilio Andrés Cortés Estay

Tesis para optar al grado de *Magister en Ciencias, mención Física*

1. Revisor Dr. Eric Suárez
Departamento de Física
Universidad Técnica Federico Santa María

2. Revisor Dr. Pedro Landeros
Departamento de Física
Universidad Técnica Federico Santa María

3. Revisor PhD. Sebastián Reyes-Lillo
Departamento de Ciencias Físicas
Universidad Andrés Bello

Profesor Guía Dr. Juan Manuel Florez
Departamento de Física
Universidad Técnica Federico Santa María

Diciembre 2020

Emilio Andrés Cortés Estay

Efectos de vacancias de oxígeno en la polarización eléctrica de $SrTiO_{3-\delta}$ sustituido con Co y Fe

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias, mención Física
19 de enero de 2021
Revisores: Dr. Eric Suárez, Dr. Pedro Landeros y PhD. Sebastián Reyes-Lillo
Profesor Guía: Dr. Juan Manuel Florez

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física
Avenida España 1680
Valparaíso

Resumen

Materiales en los que coexisten al menos dos órdenes ferroicos, tales como magnetismo, ferroelectricidad o ferroelasticidad, se denominan materiales multiferroicos y han despertado un gran interés tanto por los fenómenos físicos que presentan como por los avances tecnológicos que estos prometen.

En búsqueda de nuevos materiales multiferroicos y mecanismos que permitan manipular sus propiedades multiferroicas, investigamos en esta tesis la perovskita $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ (STFC) con deficiencias de oxígeno (δ). Mediante simulaciones computacionales basadas en la *Teoría del Funcional de la Densidad* exploramos de manera sistemática deficiencias de $\delta = \{0, 0.125, 0.25\}$, analizando todas las distribuciones simétricamente distintas de vacancias de oxígeno (v_O) y cationes sustituyentes Fe/Co para $x = y = 0.125$, diferentes estados de valencia y espín, y distintos ordenamientos magnéticos.

Estudiamos las propiedades magnéticas y ferroeléctricas de STFC, centrándonos principalmente en el efecto que tienen las v_O sobre características relevantes para la ferroelectricidad, tales como las simetrías cristalinas, la localización de cargas y la polarización eléctrica.

Los resultados dan indicios del rol clave que cumplen las vacancias respecto a las propiedades multiferroicas de STFC. La distribución de v_O y Fe/Co logra la estabilización de estados semiconductores de simetría cristalina reducida, generando múltiples estados polares cuya polarización eléctrica depende de la posición de las vacancias. Mediante migraciones de oxígeno entre configuraciones de v_O distintas, es posible reorientar dicha polarización y alcanzar polarizaciones efectivas de hasta $26\ \mu C/cm^2$, dependiendo de los estados de valencia estabilizados en Fe, Co y Ti. Al mismo tiempo, las v_O alteran los momentos magnéticos de los cationes $3d$, alcanzando la máxima magnetización cuando $\delta = 0.125$.

Nuestros resultados sugieren que el control preciso de la distribución de vacancias de oxígeno y los procesos de migración de oxígeno constituyen una ruta interesante para el control de órdenes magnéticos y eléctricos en STFC y posiblemente otras perovskitas $ABO_{3-\delta}$ sustituidas con metales de transición, ruta que aún no ha sido investigada a cabalidad en la literatura.

Abstract

Materials that present at least two coexisting ferroic orders, such as magnetism, ferroelectricity or ferroelasticity, are known as multiferroic materials and have caused great interest both in the physical phenomena these materials exhibit, as well as in the technological advances they promise.

In search of new multiferroic materials and new mechanisms that allow the manipulation of their multiferroic properties, in this thesis we study the oxygen deficient perovskite $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ (STFC). Using computer simulations based on *Density Functional Theory* we systematically explore oxygen deficiencies of $\delta = \{0, 0.125, 0.25\}$, analyzing all the symmetrically distinct distributions of oxygen vacancies (v_O) and substituent cations Fe/Co for $x = y = 0.125$, all the valence and spin states and different magnetic orderings.

We study magnetic and ferroelectric properties of STFC, focusing on the effect that v_O have on relevant properties for ferroelectricity, such as crystal symmetry, charge localization and electric polarization.

Our results give insights on the key role oxygen vacancies have on the multiferroic properties of STFC. The distribution of v_O and Fe/Co cations stabilize semiconductor states with low crystal symmetry, resulting in multiple polar states with an electric polarization dependant on the position of the vacancies. We found that the polarization can be reoriented through oxygen migration processes between different v_O configurations, yielding effective polarizations up to $26\ \mu C/cm^2$ depending on the stabilized valence states of Fe, Co and Ti. Oxygen vacancies also change the magnetic moments of $3d$ cations, reaching maximum magnetization when $\delta = 0.125$.

Our results suggests that precise control of oxygen vacancies and oxygen migration processes can be an interesting route towards the control of magnetic and electric order parameters in STFC and possibly other transition metal-substituted $ABO_{3-\delta}$ perovskites, a route that has not yet been fully investigated in the literature

Agradecimientos

Agradezco al profesor Juan Manuel Florez por haberme guiado durante el desarrollo de esta tesis e impulsarme a explorar otras áreas dentro del ámbito de la física computacional y materia condensada.

A Mariel Opazo, Alejandro Alvarado y Miguel Solis, por las discusiones, conversaciones, comidas y cervezas, además del apoyo y colaboración en temas técnicos de la investigación. Agradezco también al servidor del Grupo de Simulaciones, el "Quanta", por haber tenido la capacidad para realizar todos los cálculos de la investigación y no fallar en momentos críticos.

Al profesor Dr. Johans Restrepo de la Universidad de Antioquia por recibirme amablemente durante mi estadía en Medellín y compartir sus conocimientos sobre métodos Monte Carlo, física y la cultura Colombiana.

A mi familia, a Katherine Pérez y amigos por haberme apoyado y soportado durante todo este proceso.

Finalmente agradezco a la Dirección de Postgrado y Programas de la Universidad Técnica Federico Santa María por el financiamiento a través del Programa Incentivo a la Iniciación Científica y las Becas de Arancel y Manutención.

Índice general

1 Introducción **1**

1.1 Sistemas multiferroicos 1

1.1.1 ¿Qué son las perovskitas ABO_3? 4

1.1.2 Perovskitas multiferroicas 5

1.1.3 Perovskitas derivadas de $SrTiO_3$ 7

1.2 Simetrías en sistemas multiferroicos 11

1.2.1 Clasificación de las simetrías cristalinas 11

1.2.2 Propiedades ferroicas y simetrías 13

1.3 Magnetismo en sistemas ABO_3 16

1.3.1 Clasificación de sistemas magnéticos 16

1.3.2 Óxidos Magnéticos 18

1.3.3 Orbitales $3d$ en un campo cristalino octaédrico 20

1.3.4 Perovskitas magnéticas y mecanismos de intercambio . . . 23

1.4 Ferroelectricidad en sistemas ABO_3 28

1.4.1 Ferroelectricidad desplazante 29

1.4.2 *Lone-pair* 30

1.4.3 Orden de carga 31

1.4.4 Ferroelectricidad geométrica 32

1.4.5 Ferroelectricidad inducida por ordenamiento de espín . . . 34

2 Teoría y Métodos Computacionales **37**

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) 37

2.1.1 Modelo de Thomas-Fermi: densidad electrónica 40

2.1.2 Teorema de Hellman-Feynman 42

2.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn 44

2.1.4 Ecuaciones de Kohn-Sham 47

2.1.5 Funcionales de Intercambio y Correlación 51

2.1.6 DFT + U: corrección de Coulomb 54

2.2 Teoría Moderna de la Polarización 64

2.2.1 Por qué la *Teoría Moderna* es necesaria . . . 64
2.2.2 Medición de la polarización ferroeléctrica . . . 67
2.2.3 Teoría de la fase de Berry . . . 69
2.2.4 Teoría Moderna de la Polarización . . . 73

3 Polarización eléctrica en $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ 87
3.1 Modelo . . . 89
3.1.1 Estados de valencia y espín . . . 91
3.2 Aspectos técnicos de las simulaciones DFT . . . 93
3.2.1 Elección de parámetros de Hubbard U . . . 94
3.3 STFC estequiométrico . . . 99
3.4 STFC con vacancias de oxígeno . . . 101
3.4.1 Energías de formación y estabilidad . . . 102
3.4.2 Propiedades magnéticas y análisis de densidad de estados 104
3.4.3 Simetrías y redistribución de la densidad de carga . . . 108
3.4.4 Polarización eléctrica de STFC . . . 113
3.4.5 Comportamiento de STFC en función de δ . . . 130
3.5 Conclusiones generales . . . 133

A Apéndice A 137
A.1 VASP . . . 137
A.1.1 Archivos de entrada de VASP . . . 137
A.2 Cálculo de polarización eléctrica desde VASP . . . 141

B Apéndice B 147
B.1 Extensión de resultados de simulaciones de STFC . . . 147
B.1.1 Resultados de $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ con $\delta = 0.125$ . . . 148
B.1.2 Resultados de $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ con $\delta = 0.25$ . . . 150

C Apéndice C 155
C.1 Presentaciones del trabajo en eventos y publicaciones . . . 155

Bibliografía 157

1

Introducción

1.1. Sistemas multiferroicos

El término *multiferroico* hace referencia a aquellos materiales que presentan simultáneamente al menos dos órdenes ferroicos. Los órdenes ferroicos son caracterizados por el ordenamiento espontáneo de grados de libertad que dan origen a una propiedad macroscópica. El ordenamiento es de largo alcance y define dominios dentro del material, los cuales pueden ser alternados usualmente entre dos estados estables mediante un campo conjugado [1]. Este comportamiento es capturado por ciclos de histéresis, como el esquematizado en la Figura 1.1, que muestran como evoluciona la propiedad ferroica al variar el campo aplicado, y la remanencia de dicha propiedad al remover el campo.

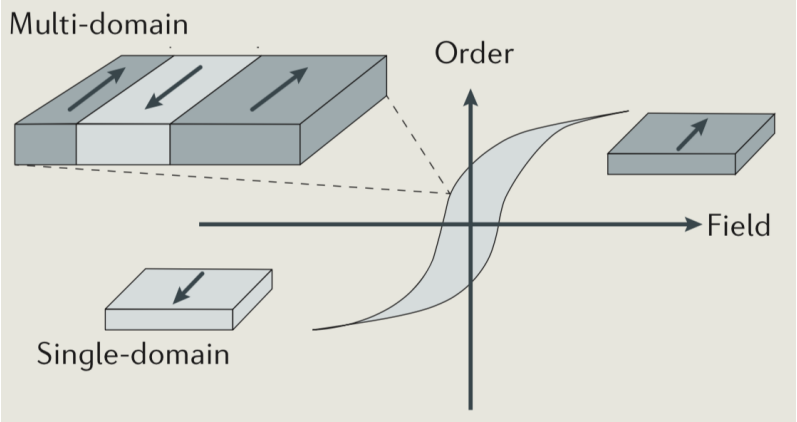

Fig. 1.1. Ciclo de histéresis de un material ferroico. Figura adaptada con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Reviews Materials, Ref. [1], Copyright © (2016).

Inicialmente el término *multiferroico* sólo consideraba la coexistencia de los órdenes ferroicos primarios: ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferroelasticidad

y ferrotoroidicidad [1, 2]. En la actualidad su uso es más amplio y tanto ferrimagnetismo o antiferromagnetismo, como antiferroelectricidad u otros órdenes ferroicos no-primarios también son aceptados [1, 3]. Sin embargo, también es usual que el término *multiferroico* se utilice solo para referirse a materiales que combinen órdenes magnéticos con eléctricos, denominados *multiferroicos magnetoeléctricos* [3].

En los materiales ferromagnéticos, el parámetro de orden es la magnetización y su orientación puede ser invertida al aplicar un campo magnético externo. De manera análoga, el estado de un material ferroeléctrico es descrito por la dirección de su polarización eléctrica, que puede ser revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico. En el caso de los ferroelásticos existe una deformación estructural espontánea en cierta dirección y que es reorientada al someter el material a un estrés mecánico [4]. Los materiales ferrotoroidales poseen un momento toroidal que puede ser asociado a un arreglo circular de espines. El campo conjugado al cual se acopla el momento toroidal es el rotacional del campo magnético [5], conocido como campo toroidal, sin embargo dada la naturaleza de estos campos, demostraciones experimentales del control del orden ferrotoroidal aún son escasas [6-8]. En la Figura 1.2 se muestran los momentos ferroicos asociados a cada orden y sus origenes microscópicos respectivos.

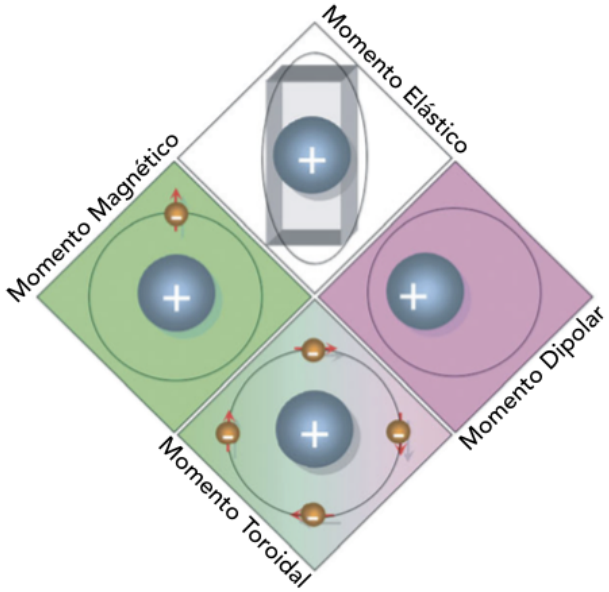

Fig. 1.2. Momentos ferroicos asociados a los cuatro órdenes ferroicos primarios. Figura adaptada con permiso de Taylor & Francis, de Ref. [2]. Copyright © (2015) Taylor & Francis.

Los multiferroicos magnetoeléctricos han atraído un gran interés durante las últimas dos décadas principalmente por dos razones: (i) hacen accesibles el uso de las propiedades magnéticas y ferroeléctricas por separado; (ii) puede existir un acoplamiento entre magnetismo y ferroelectricidad, llamado acoplamiento magnetoeléctrico, el cual en principio permitiría controlar el estado de uno de los órdenes mediante el campo conjugado del otro, es decir, hace posible el control de la magnetización mediante campos eléctricos, o el control de la polarización eléctrica mediante campos magnéticos [1]. Además del interés por los fenómenos físicos emergentes asociados a la combinación de estos órdenes ferroicos, el campo de los multiferroicos también promete importantes avances desde el punto de vista de las aplicaciones. El punto (i) permite desarrollar, por ejemplo, dispositivos de memoria multi-estado. En ellos se utiliza un bit magnético en conjunto con un bit eléctrico para codificar la información posibilitando una mayor densidad de información [1, 9, 10]. Por otro lado, el acoplamiento magnetoeléctrico permitiría la lectura y escritura de un bit magnético a través de pulsos de voltaje en lugar de utilizar campos magnéticos o corrientes eléctricas, lo que implicaría memorias más baratas y eficientes energéticamente [1]. Otras aplicaciones tecnológicas de los materiales multiferroicos incluyen, dispositivos de enfriamiento de estádo sólido basados en el efecto multicalórico, sensores de campo magnético, celdas solares multiferroicas [9] y dispositivos electricamente ajustables para el procesamiento de señales de radiofrecuencia/microondas [3], entre otros.

Los multiferroicos magnetoeléctricos pueden ser clasificados en dos tipos: multiferroicos tipo I y tipo II. En los multiferroicos tipo I las propiedades ferroeléctricas y magnéticas tienen orígenes microscópicos distintos, por lo que ambos órdenes coexisten en el mismo compuesto pero de manera independiente, con un acoplamiento entre ellos usualmente débil. Los multiferroicos de tipo II poseen una ferroelectricidad originada por ciertos ordenamientos de los grados de libertad magnéticos, y por lo tanto se encuentran intrínsecamente acoplados [9, 11]. Adicionalmente, la ferroelectricidad puede clasificarse en ferroelectricidad propia y ferroelectricidad impropia, dependiendo del mecanismo microscópico que da origen a la polarización eléctrica. En los ferroelectricos propios la ferroelectricidad es el parámetro de orden principal, mientras que en los impropios la polarización emerge producto de otro tipo de ordenamiento. En la sección 1.4, dedicada a materiales ferroeléctricos, se estudiará con más detalle esta clasificación y se examinarán los distintos tipos de ferroeléctricos y sus origenes microscópicos.

1.1.1. ¿Qué son las perovskitas ABO_3?

Las perovskitas son una clase de materiales definidos por una estructura cristalina común llamada *estructura de perovskita*. Las perovskitas, de fórmula química ABO_3, son capaces de acomodar en los sitios A y B cationes de distintos tamaños y valencias, siendo A el de mayor radio iónico. Su versatilidad reside en la gran variedad de átomos que pueden ocupar los sitios A y B, encontrándose materiales con diversas propiedades dependiendo de su composición química. Entre ellos existen materiales tanto conductores, semiconductores y aislantes, que pueden presentar distintas clases de magnetismo (ferro-, ferri- y anti-ferromagnétismo), materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos, superconductores, termoeléctricos, incluso materiales multiferroicos y materiales para celdas solares [12, 13].

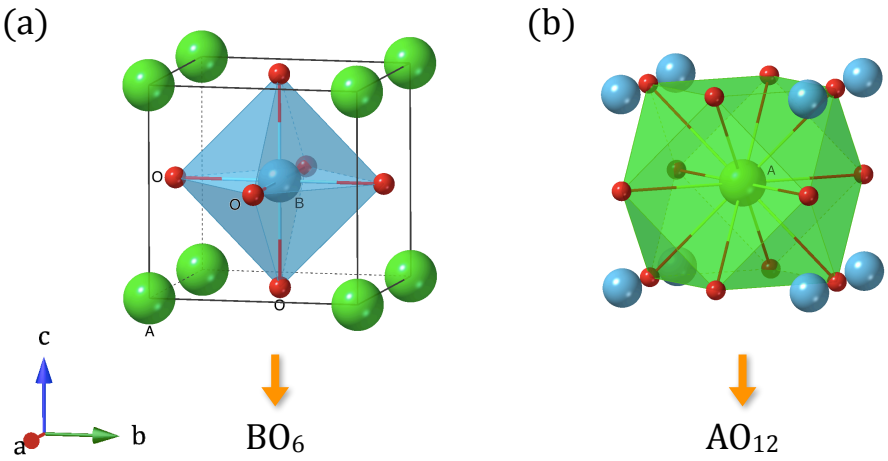

Fig. 1.3. Estructura cristalina de una perovskita ideal. (a) Celda unitaria de la perovskita. Se indica el octaédro de coordinación del sitio B (BO_6). (b) Coordinación cuboctaedral del sitio A (AO_12).

El catión A tiene una coordinación cuboctaedral de oxígenos (AO_{12}) mientras que el sitio B se encuentra al centro de un octaedro de oxígenos (BO_6), como se muestra en la Figura 1.3. La estructura perovskita ideal es de simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ y se compone de una celda unitaria en la que el sitio A se encuentra en el origen, el sitio B en el centro y los O en los centros de las caras de la celda. Comúnmente, para octaedros completos, el catión A tiene una valencia $2+$ mientras que la del sitio B es $4+$ y el oxígeno $2-$, como ocurre en los compuestos $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ o $CaTiO_3$ [14], aunque otras valencias también son posibles, como por ejemplo que ambos cationes A y B tengan una valencia $3+$ como en el multiferroico $BiFeO_3$.

1.1.2. Perovskitas multiferroicas

Los compuestos de estructura perosvkita están entre los materiales más investigados en la búsqueda de nuevos y mejores materiales multiferroicos. $BiFeO_3$ y $TbMnO_3$ son dos perovskitas multiferroicas representativas debido a su relevancia histórica en el campo de los multiferroicos [2], y son también un claro ejemplo de multiferroicos tipo I y tipo II respectivamente. $BiFeO_3$ tiene una gran polarización eléctrica de $\sim 90-100\,\mu C/cm^2$ a lo largo del eje [111], proveniente de electrones $6s^2$ de los iones Bi^{3+} bajo lo que se conoce como mecanismo de *lone-pair* (ver Figura 1.4a), el cual será descrito en la sección 1.4. Por otra parte, el magnetismo se origina en los iones Fe^{3+} y presenta un orden antiferromagnético tipo-G (AFM-G) junto con una modulación cicloidal de sus espines, como se muestra en las Figuras 1.4b y c, carácteristicas que limitan su utilidad para el desarrollo de aplicaciones dada la baja magnetización de saturación. Pese a lo anterior, $BiFeO_3$ es uno de los multiferroicos más prometedores debido a que tanto su magnetismo como ferroelectricidad se manifiestan incluso sobre temperatura ambiente, con una temperatura de Curie ferroeléctrica de $T_C = 1103$ K y una temperatura de Néel $T_N = 643$ K para su estructura magnética [1, 2].

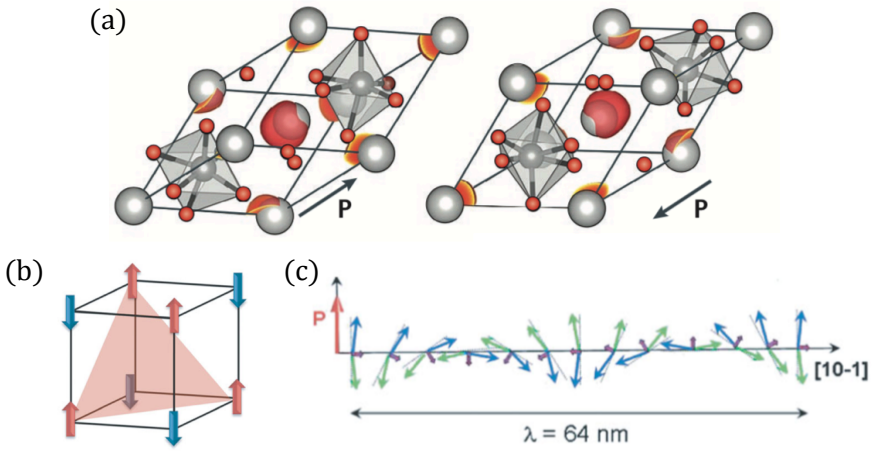

Fig. 1.4. Multiferroicidad en $BiFeO_3$. (a) Ferroelectricidad originada por el desplazamiento de los electrones $6s^2$ (superficie roja) de Bi^{3+} a lo largo del eje [111]. (b) Orden AFM-G de los momentos magnéticos de Fe^{3+}.(c) Estructura cicloidal antiferromagnética. Se muestran momentos magnéticos de Fe^{3+} en planos [111] adyacentes (flechas verdes y azules) junto al momento magnético resultante (flechas moradas). Figura (a) adaptada con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Reviews Materials, Ref. [1], Copyright © (2016). Figura (b) reproducida de Ref. [15] con permiso de AIP Publishing. Figura (c) reproducida de Ref. [16], permiso solicitado y pendiente, Copyright © (2008) American Physical Society.

$TbMnO_3$ en cambio posee una baja ferroelectricidad $\sim 0.08\ \mu C/cm^2$ con una temperatura crítica de ~ 28 K, junto con un orden antiferromagnético cicloidal también a bajas temperaturas. Ambos ordenamientos comparten una temperatura de transición, lo cual indica un fuerte acomplamiento magnetoeléctrico y evidencia la naturaleza de su polarización eléctrica, inducida a través de la interacción de Dzyaloshinskii–Moriya (este mecanismo será profundizado en la sección 1.4) [17]. El acoplamiento entre ferroelectricidad y magnetismo en $TbMnO_3$ hace posible el control magnético de los grados de libertad eléctricos o de carga del sistema: bajo el efecto de campos magnéticos es posible intercambiar la orientación de la polarización eléctrica desde el eje cristalográfico c al eje a, mientras que el magnetismo pasa de un orden cicloidal a un antiferromagnetismo tipo-E [2, 17, 18] (ver Figura 1.5).

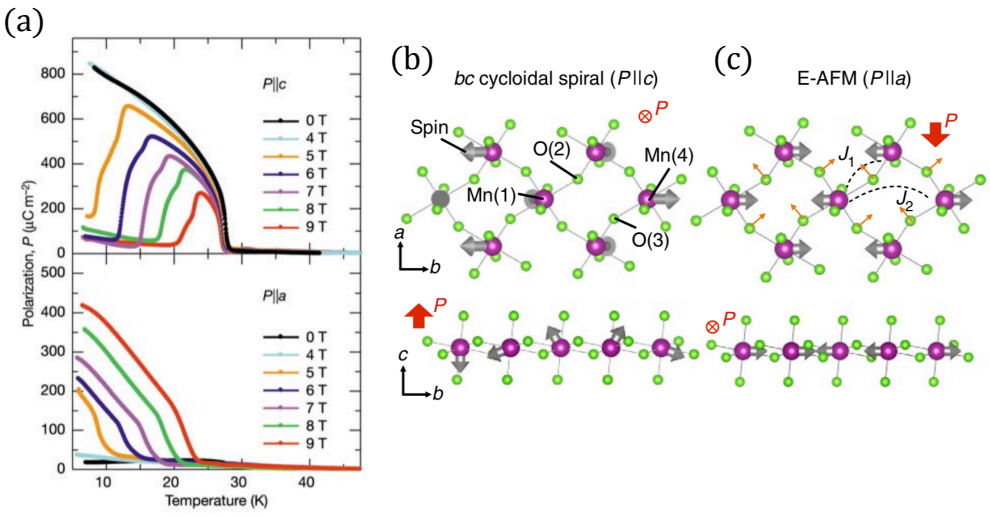

Fig. 1.5. (a) Polarización eléctrica P paralela a lo de los ejes cristalográficos c (arriba) y a (abajo) de $TbMnO_3$, para distintos campos magnéticos aplicados a lo largo del eje b. (b, c) Estructura magnética cicloidal (b) y antiferromagnética tipo-E (c), junto con la dirección de P respectiva. Flechas naranja indican desplazamientos de iones de oxígeno inducidos en la fase antiferromagnética tipo-E por el mecanismo de *exchange-striction* (ver sección 1.4). Figura (a) reproducida con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature, Ref. [18], Copyright © (2003). Figuras (b) y (c) reproducidas con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Communications, Ref. [17], Copyright © (2014).

1.1.3. Perovskitas derivadas de $SrTiO_3$

Otro material relevante en el estudio de los multiferroicos es el titanato de estroncio $SrTiO_3$ (STO). A diferencia de las perovskitas mencionadas previamente, STO es una perovskita no-magnética y paraeléctrica a temperatura ambiente. Posee un amplio band gap indirecto de 3.25 eV, mientras que el band gap directo es de 3.75 eV. Su estructura cristalina es la de una perovskita cúbica ideal (grupo espacial $Pm\bar{3}m$, ver Figura 1.3) con parámetro de red $a = 3.905$ Å[19].

A medida que la temperatura decrece, dos tipos de distorsiones estructurales se vuelven relevantes: las distorsiones *polares* o ferroeléctricas (ver Figura 1.6a), y las rotaciones antiferrodistorsivas (AFD, por sus siglas en inglés). Estas tienden a competir y diferentes condiciones de estrés y temperatura pueden afectar la estabilidad de cada una [20]. Al disminuir la temperatura a $T \sim 105$ K, STO experimenta una transición a su fase AFD, en la que los octaedros O_6 adyacentes rotan de manera opuesta respecto a un eje común (ver Figura 1.6b) aumentando la tetragonalidad de la celda. A temperaturas aún mas bajas ($T < 4$ K), fluctuaciones cuánticas de las posiciones iónicas compiten e inhiben las distorsiones polares, suprimiendo la transición a la fase ferroeléctrica, razón por la cual STO es catalogado como *paraelectrico cuántico* y se considera como un material que está al borde de la ferroelectricidad [19, 21-23].

Las mencionadas características han impulsado el estudio de las propiedades ferroeléctricas de STO. Se ha logrado estabilizar una fase ferroeléctrica mediante métodos tanto físicos como químicos [19], entre ellos, la aplicación de *strain* [24, 25], utilizando campos eléctricos [26], sustitución de una fracción de Sr por Ca [27] o la sustitución de átomos de oxígeno (^{16}O) por su isótopo ^{18}O [28]. Otros estudios han identificado cierto tipo de defectos, como las vacancias de oxígeno o de estroncio, como responsables de la ferroelectricidad en STO, no obstante el mecanismo microscópico asociado a ello aún no se entiende completamente [19, 29]. Experimentos recientes han logrado inducir ferroelectricidad al excitar modos fonónicos específicos mediante pulsos ópticos [21, 30], que desplazan los iones desde las posiciones en la fase paraeléctrica hacia posiciones correspondientes a la fase ferroeléctrica, como se muestra en la Figura 1.7.

Por otro lado, STO es intrínsecamente diamagnético dado que sus iones Ti^{4+} no poseen electrones desapareados, sin embargo, estudios muestran que es posible

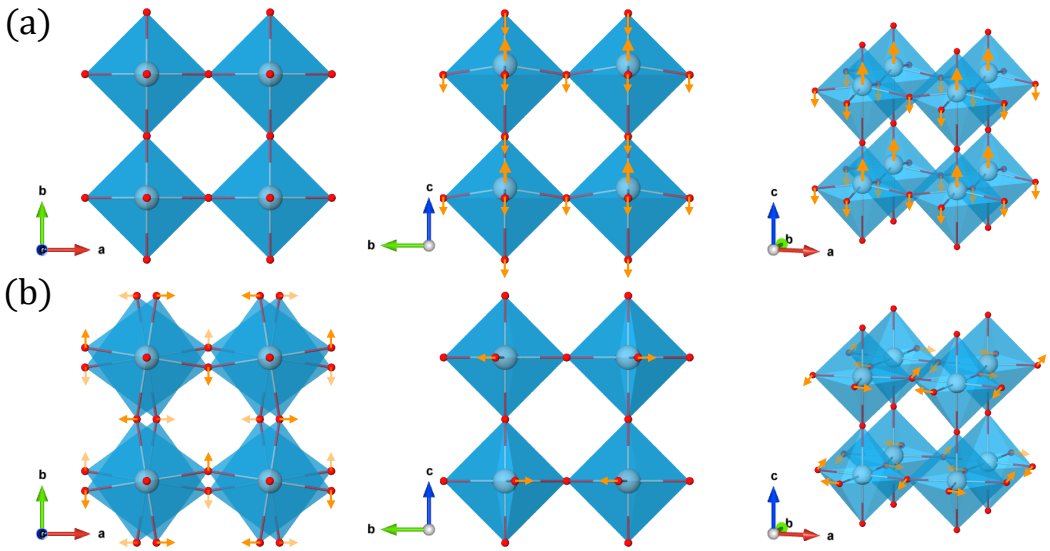

Fig. 1.6. Distorsiones más relevantes en $SrTiO_3$. (a) Distorsión polar. Los átomos de titanio son desplazados fuera del centro de su octaedro de coordinación. (b) Rotaciones antiferrodistorsivas (AFD). Cada octaedro de oxígenos rota respecto a un eje común en sentido opuesto a los octaedros adyacentes.

inducir magnetismo al crear vacancias de oxígeno en el material, las cuales generan momentos magnéticos localizados [31-34]. La sustitución de Ti por metales de transición magnéticos es otra ruta que está siendo explorada para inducir un órden magnético en $SrTiO_3$. Es de particular interés la familia de materiales $SrTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, donde M = Fe, Co, Mn o Cr, entre otros metales de transición, cuyas propiedades tanto magnéticas como ópticas y magneto-ópticas, pueden exhibir distintos comportamientos dependiendo de la deficiencia de oxígeno δ.

En la perovskita $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (STF) los cationes substituyentes se encuentran en el estado de oxidación Fe^{4+} en una configuración de alto-espín para $\delta = 0$, con interacciones predominantemente antiferromagnéticas [35, 36]. Esto se ve alterado en muestras de STF depositadas en un ambiente bajo en oxígeno, en cuyo caso el número de vacancias de oxígeno aumenta ($\delta > 0$). El efecto de las vacancias de oxígeno a nivel de la valencia y neutralidad se refleja en la reducción del estado de oxidación de Fe^{4+}, produciendo una mezcla de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} y alterando sus momentos magnéticos locales. Esto introduce interacciones ferri- y ferro-magnéticas a la red, lo que genera un comportamiento magnético complejo dependiente tanto de la distribución de las vacancias y los iones de Fe, como de sus concentraciones [36-38]. Bajo condiciones de crecimiento adecuadas STF

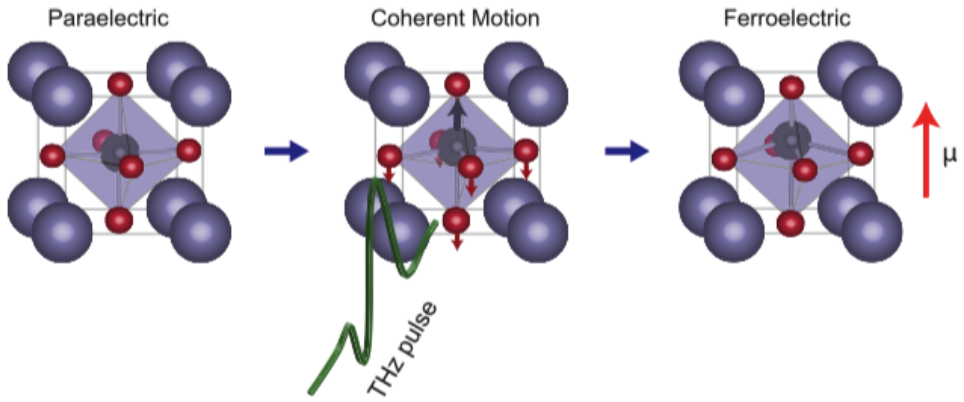

Fig. 1.7. Control coherente de la estructura cristalina de $SrTiO_3$ mediante pulsos de terahertz. El campo eléctrico de un pulso de terahertz induce el movimiento de los iones que se encuentran inicialmente en sus posiciones de alta simetría (fase paraeléctrica) a una configuración de menor simetría (fase ferroeléctrica) con un momento dipolar eléctrico μ. Figura de Ref. [21]. Reproducida con permiso de AAAS.

puede lograr un ferromagnetismo con magnetizaciones de $\sim 0.5 - 0.8\mu_B$/Fe a temperatura ambiente, pudiendo cambiar al aumentar el nivel de deficiencia de oxígeno [38], el cual puede ser manipulado incluso despúes de la deposición mediante ciclos de oxidación y reducción [37].

En el caso de $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (STC) las interacciones magnéticas entre los iones de Co son predominantemente ferromagnéticas, pero a diferencia de STF, los iones Co^{4+} se estabilizan con bajo-espín para niveles bajos de deficiencias ($\delta = 0$) por lo que su magnetización neta es baja. STC exhibe un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con un momento magnético mayor cuando el material es sintetizado en el vacío, asociado a la presencia de vacancias de oxígeno [35, 39, 40]. Cálculos teóricos y experimentos sugieren que las vacancias de oxígeno inducen la estabilización de Co^{2+} en alto-espín o estados combinados de Co^{3+} de alto- y bajo-espín, donde la vacancia usualmente coordina al Co de alto-espín [39-44].

Además del comportamiento magnético emergente al incorporar metales de transición magnéticos, éstos pueden tener un impacto en las propiedades ferroeléctricas del material. Resultados experimentales de las propiedades multiferroicas de STF a temperatura ambiente han demostrado que la sustitución de Ti por Fe induce la aparición de polarización eléctrica, cuyo valor de saturación aumenta con la concentración de Fe y su máximo de $\sim 6\mu$C/cm^2 se logra cuando la sustición es del 10 % (x = 0.1), disminuyendo para mayores concentraciones [45, 46]. Este

comportamiento ha sido atribuido al acoplamiento entre vacancias de oxígeno y Fe junto con la reducción de la simetría cristalina y la presión química asociada a la sustitución, sin embargo aún hace falta un entendimiento del mecanismo microscópico que vincule las vacancias de oxígeno y los iones de Fe con la polarización eléctrica del material. Resultados preliminares en STC sugieren que su polarización eléctrica podría ser mayor que la de STF [47].

Las diferentes respuestas magnéticas de STF y STC junto con las propiedades ferroeléctricas demostradas en STF y STO, motivan la exploración de la substitución simultánea de Fe y Co en $SrTiO_{3-\delta}$ como herramienta para inducir y controlar las propiedades multiferroicas del material. Este material, $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ (STFC), ha sido sintetizado recientemente con el objetivo de estudiar sus propiedades en membranas para transporte de oxígeno [48]. Por otra parte, cálculos teóricos para concentraciones de Fe y Co del 12.5 % ($x = y = 0.125$) sugieren que predomina un comportamiento ferromagnético entre Fe y Co, cuyos estados de valencia y espín dependen del número y distribución de vacancias de oxígeno, siendo posible modular su magnetización y cambiar el tamaño del band gap (desde 50 meV a 1.8 eV) en función de δ [49]. Las propiedades ferroeléctricas de este sistema aún no han sido estudiadas y constituyen el principal foco de investigación de la presente tesis.

1.2. Simetrías en sistemas multiferroicos

La simetría es uno de los conceptos fundamentales en física, extendiéndose por prácticamente todas sus ramas [50]. Las leyes de conservación de un sistema físico están relacionadas con la simetría subyacente, de acuerdo a lo postulado por el teorema de Noether [51]. En mecánica cuántica, la simetría de la función de onda, asociada al intercambio de partículas idénticas, determina si la partícula es de naturaleza fermiónica o bosónica [50].

En física del estado sólido, las simetrías son una herramienta importante para describir y clasificar la estructura cristalina de los materiales. El conocimiento del tipo de simetría de un material es útil para predecir que tipo de propiedades éste podría presentar [52]. Las simetrías son además relevantes en el estudio de los procesos de transiciones de fase, donde la transición está acompañada usualmente por una ruptura espontánea de alguna simetría del sistema [51].

En esta sección se describirán algunos de los conceptos básicos utilizados para describir la simetría de los sólidos cristalinos y se estudiará la relación entre las propiedades multiferroicas de un material y sus simetrías.

1.2.1. Clasificación de las simetrías cristalinas

La simetría de un objeto es descrita en términos de transformaciones que al ser aplicadas resultan en un objeto que es indistinguible del objeto original. Estas transformaciones que dejan al objeto invariante se conocen como operaciones de simetría, y el conjunto de operaciones de simetría de un objeto componen un *grupo de simetría* [53].

Las operaciones de tipo puntual son aquellas que dejan al menos un punto fijo. En sistemas cristalinos, las operaciones de simetría puntual más relevantes, junto con las notaciones respectivas, son las siguientes:

- Identidad: 1
- Centro de inversión: $\bar{1}$
- Plano de reflexión: m
- Rotación propia: n
- Rotación impropia (rotoinversión): $\bar{n}$

La rotoinversión $\bar{n}$ consiste en una en una rotación n seguida de la operación de centro de inversión $\bar{1}$, donde los números n y $\bar{n}$ determinan el ángulo de rotación ($360°/n$) correspondiente a cada tipo de rotación. Debido a la estructura periódica de los cristales, tanto las rotaciones propias como impropias se encuentran restringidas a ángulos de $360°/n$ con $n = 1, 2, 3, 4$ y 6. Las distintas combinaciones de las operaciones de simetría puntual conforman los 32 *grupos puntuales cristalográficos*.

De los 32 grupos puntuales cristalográficos hay 11 que contienen la operación de inversión y son por lo tanto centrosimétricos. De los 21 grupos no-centrosimétricos restantes hay 10 grupos denominados grupos polares. Su característica principal es que tienen una dirección que no es equivalente por simetría a la dirección opuesta ni a ninguna de las otras direcciones, llamada dirección polar. En la notación de Hermann-Mauguin, los grupos polares son: 1, 2, 3, 4, 6, m, $mm2$, $3m$, $4mm$ y $6mm$. Como veremos a continuación, este tipo de simetría es fundamental para la realización de la polarización eléctrica en sistemas ferroeléctricos o piroeléctricos [53].

Al combinar las operaciones de los 32 grupos puntuales con las simetrías de traslación inherentes a las 14 redes de Bravais, se obtienen 230 grupos de simetría, denominados *grupos espaciales cristalográficos* [53]. Estos grupos incorporan dos tipos de operaciones de simetría adicionales, los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento.

La notación de Hermann-Mauguin se usa para representar el grupo puntual de un cristal según las operaciones de simetría características de las diferentes direcciones del cristal, de acuerdo a reglas específicas [53]. En el caso de los grupos espaciales, se antepone una letra mayúscula que indica el tipo de red de la estructura. Por ejemplo, el grupo espacial de una perovskita ideal es $Pm\bar{3}m$. En este caso la letra P indica una red primitiva, mientras que cada símbolo de $m\bar{3}m$ indica de forma abreviada la simetría más relevante en las direcciones $[100]$, $[111]$ y $[110]$, las cuales son $4/m$, $\bar{3}$ y $2/m$ respectivamente.

Otra operación de simetría importante es la operación de inversión temporal. Esta tiene el efecto de invertir la orientación de los momentos magnéticos, por lo que es relevante en la clasificación de sistemas magnéticos. Para encontrar el grupo de simetría puntual de un cristal, usualmente la inversión temporal no es tomada en cuenta, sin embargo, para describir de manera precisa la simetría de sistemas magnéticos esta no puede ser ignorada. Al incorporar la operación de

inversión temporal a los grupos de simetría puntual y espacial, se obtienen las operaciones que conforman los 90 grupos magnéticos puntuales y 1651 grupos magnéticos espaciales, respectivamente, utilizados para clasificar materiales magnéticos [53].

1.2.2. Propiedades ferroicas y simetrías

Para describir las propiedades físicas de los sistemas ferroicos es fundamental considerar el tipo de simetría subyacente a cada orden ferroico. Los cuatro órdenes ferroicos primarios pueden ser caracterizados de acuerdo a cómo responden los parámetros de orden respectivos ante las operaciones de simetría de inversión temporal e inversión espacial [2].

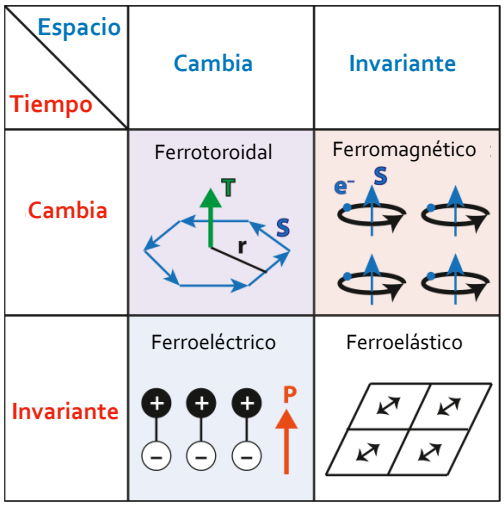

Fig. 1.8. Los cuátro órdenes ferroicos primarios y su respuesta antes las operaciones de simetría de inversión espacial e inversión temporal. Reproducida de Journal of Solid State Chemistry, 271, Stephanie Gnewuch, Efrain E. Rodriguez, The fourth ferroic order: Current status on ferrotoroidic materials, 175-190, Copyright © (2019), con permiso de Elsevier, Ref. [54].

Como se muestra en la Figura 1.8, la magnetización $\boldsymbol{M}$ (o un espín $\boldsymbol{S}$) de un material ferromagnético rompe la simetría de inversión temporal, pero es invariante ante la operación de inversión espacial. La polarización eléctrica $\boldsymbol{P}$, en cambio, es invariante bajo inversión temporal pero cambia de signo bajo inversión espacial. En los materiales ferroelásticos, la deformación espontánea del cristal no rompe ninguna de estas simetrías, por lo que son invariantes tanto ante inversión

espacial como temporal. El último de los órdenes ferroicos primarios está asociado al momento ferrotoroidal $\boldsymbol{T}$. Este parámetro de orden cambia de signo bajo operaciones de inversión espacial o de inversión temporal, completando el cuadro. Los materiales multiferroicos donde coexisten ferroelectricidad y magnetismo, por lo tanto, son materiales cuyas simetrías de inversión espacial y temporal se rompen simultáneamente [55].

Lo anterior deja en evidencia el hecho de que las propiedades físicas de un cristal se encuentran íntimamente relacionadas con el tipo de simetría que el cristal posea. El *principio de Neumann* describe esta relación de manera mas general:

> "Los elementos de simetría de cualquier propiedad física de un cristal debe incluir los elementos de simetría del grupo puntual del cristal."

En consecuencia, cualquier propiedad física del sistema debe ser invariante bajo cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual del cristal. Lo inverso no es necesariamente válido, dado que las propiedades físicas pueden presentar una simetría mayor a la dictada por el grupo puntual del cristal [53].

Las propiedades de simetría asociadas a la polarización eléctrica $\boldsymbol{P}$ imponen restricciones sobre la simetría de la estructura cristalina de un material ferroeléctrico. El vector $\boldsymbol{P}$ define una dirección polar, la cual es admitida únicamente en grupos polares. Luego, de acuerdo al principio de Neumann, la simetría estructural de un ferroeléctrico debe pertenecer a alguno de los 10 grupos polares. Esta relación ha sido utilizada en múltiples estudios que buscan encontrar nuevos materiales ferroeléctricos desde un enfoque de cálculos de alto rendimiento, en donde han identificado potenciales ferroeléctricos al clasificar las simetrías estructurales de una serie de compuestos [56-58].

Es fácil notar que para cualquiera de los grupos centrosimétricos la polarización debe ser nula. Bajo la operación de inversión espacial se tiene que el vector $\boldsymbol{P} = (p_1, p_2, p_3)$ es transformado según:

$$\begin{pmatrix} p_1' \\ p_2' \\ p_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} \tag{1.1}$$

Siguiendo el principio de Neumann, como el vector $\boldsymbol{P}$ debe ser invariante bajo la transformación, cada componente debe cumplir con $p_i' = -p_i = p_i$, lo cual tiene como solución que cada componente sea cero. Este resultado es válido para todos los grupos centrosimétricos porque la operación de inversión espacial está presente en cada uno de ellos. De manera similar y utilizando las operaciones de simetría respectivas, se puede comprobar que en los 11 grupos no-centrosimétricos no-polares restantes, la polarización también debe ser nula [52]. Los únicos grupos en que $\boldsymbol{P}$ puede ser distinto de cero es en los 10 grupos polares.

Un ejemplo de las diferencias entre simetrías polar/no-polar y centrosimétrica/no-centrosimetrica se muestra en la esquema de la Figura 1.9, donde un orden de carga junto a un orden orbital logran reducir una simetría centrosimétrica a una no-centrosimétrica polar. Esto ha sido estudiado recientemente en sistemas potencialmente multiferroicos, como por ejemplo, en monocapas de haluros de metales de transición [59].

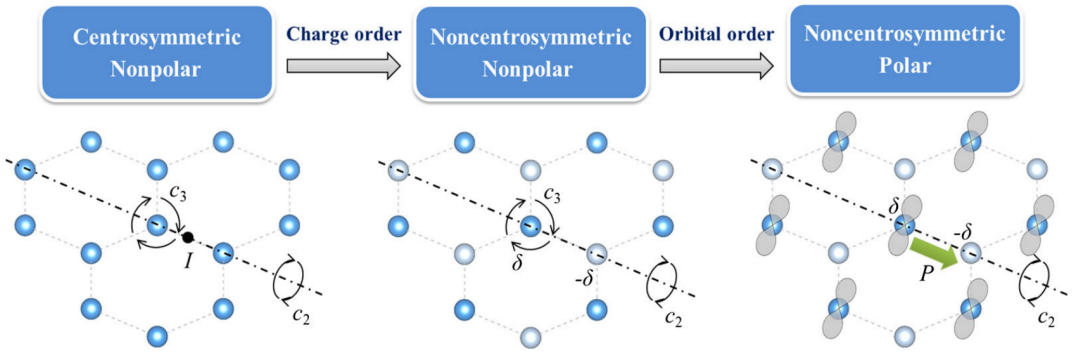

Fig. 1.9. Evolución de la simetría desde una simetría no-polar a una polar debido a la combinación de un orden de carga (dada por una transferencia de carga δ) junto a un orden orbital. I representa un centro de inversión espacial, mientras que c_2 y c_3 corresponden a rotaciones en $180°$ y $120°$ respectivamente. Figura reproducida de Ref. [59], permiso solicitado y pendiente, Copyright © (2018) American Physical Society.

En esta tesis, emplearemos la nomenclatura de Hermann-Mauguin para identificar las estructuras centrosimétricas, no-centrosimétricas y estructuras polares de acuerdo a la clasificación de los grupos de simetría previamente mencionados y así distinguir estructuras potencialmente ferroeléctricas.

1.3. Magnetismo en sistemas ABO_3

El magnetismo de un material tiene su origen en los momentos magnéticos de los átomos que lo componen y las interacciones presentes entre estos momentos magnéticos. En un átomo libre hay dos términos que contribuyen a su momento magnético, el momento angular orbital $\boldsymbol{L}$ y el momento angular intrínseco (espín) $\boldsymbol{S}$ de los electrones que lo orbitan [4]. El momento magnético asociado a los núcleos atómicos es en cambio cerca de tres órdenes de magnitud más pequeño que el proveniente de los electrones, por lo que es usualmente despreciable [60, 61]. A grandes rasgos, los materiales magnéticos pueden ser clasificados de acuerdo a su respuesta ante la aplicación de un campo magnético externo y del tipo de ordenamiento existente entre los momentos magnéticos.

1.3.1. Clasificación de sistemas magnéticos

En los materiales *diamagnéticos* los átomos no tienen momentos magnéticos dado que sus sub-capas electrónicas se encuentran cerradas. Sin embargo, un campo magnético aplicado inducirá un cambio en el movimiento orbital de los electrones. Esto genera pequeñas corrientes que de acuerdo a la ley de Lenz, se orientan en oposición al campo magnético, induciendo momentos magnéticos en la dirección opuesta al campo [14, 62]. Este fenómeno se puede dar en todo tipo de materiales, sin embargo conductores y aislantes presentan características cualitativamente diferentes [61]. La magnetización inducida siempre es pequeña y usualmente despreciable frente a otros tipos de magnetismo, por lo que sólo son clasificados como *diamagnéticos* aquellos materiales cuya principal contribución proviene del diamagnetismo.

Los materiales *paramagnéticos* tienen átomos con momentos magnéticos permanentes, provenientes de electrones desapareados en orbitales atómicos parcialmente llenos. La interacción entre momentos magnéticos en materiales *paramagnéticos* es débil, por lo que en ausencia de un campo magnético externos, la energía térmica logra orientar de manera aleatoria cada momento magnético, resultando en una magnetización total despreciable. Bajo un campo magnético los momentos tienden a alinearse en la dirección del campo, induciendo una magnetización paralela al campo aplicado, no obstante al remover el campo el sistema vuelve a su estado desordenado sin magnetización [4]. En materiales

paramagnéticos este comportamiento se observa a cualquier temperatura, sin embargo, en sistemas en los que las interacciones entre momentos magnéticos es más fuerte existe una temperatura crítica bajo la cual los momentos magnéticos tienden a ordenarse entre sí, siendo los más conocidos los sistemas *ferromagnéticos* y *antiferromagnéticos* descritos a continuación.

Los materiales *ferromagnéticos* también presentan momentos magnéticos permanentes, pero las interacciones de corto alcance entre vecinos favorecen un alineamiento paralelo. Sobre la temperatura crítica, llamada temperatura de Curie (T_C), las fluctuaciones térmicas dominan por sobre las interacciones entre momentos magnéticos, resultando en un comportamiento paramagnético. Bajo T_C dichas interacciones son las dominantes, lo que lleva al sistema a un ordenamiento espontáneo donde todos los momentos tienden a alinearse paralelamente, incluso en ausencia de un campo magnético externo. A medida que la temperatura decrece desde T_C, los momentos magnéticos comienzan a alinearse progresivamente, aumentando continuamente la magnetización hasta su valor máximo donde todos los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente.

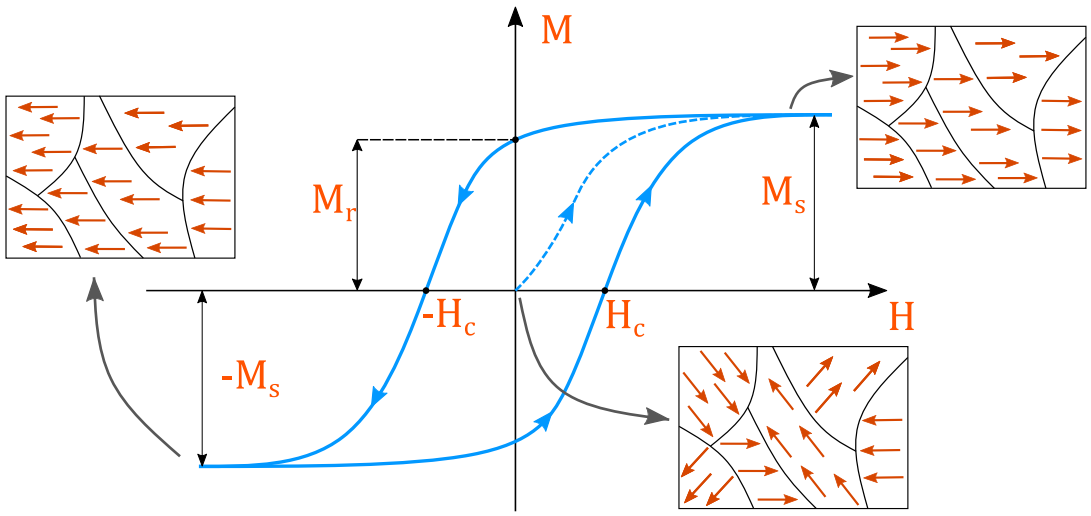

Fig. 1.10. Ciclo de histéresis $M - H$ típico de un material ferromagnético. M_s y M_r corresponden a la magnetización de saturación y a la de remanencia, respectivamente. H_c es el campo coercitivo, el campo requerido para que $M = 0$.

En el *antiferromagnetismo* las interacciones también favorecen un alineamiento entre los momentos, pero en este caso el alineamiento es antiparalelo. El sistema antiferromagnético más simple consiste en dos sub-redes intercaladas de momentos magnéticos de igual magnitud, designadas como A y B, donde el momento

magnético de un sitio B se orienta antiparalelo al de un sitio A, resultando en una magnetización total idealmente cero. Al igual que en el *ferromagnetismo* el ordenamiento ocurre espontáneamente bajo la temperatura crítica, en este caso llamada temperatura de Néel (T_N), mientras que sobre T_N se observa un comportamiento paramagnético. Los materiales *ferrimagnéticos* son similares a los *antiferromagnéticos*, con la diferencia de que la magnitud de los momentos magnéticos es diferente para cada sub-red, generando una magnetización total no nula a pesar del ordenamiento antiparalelo.

El comportamiento de estos materiales bajo un campo magnético puede ser caracterizado mediante curvas $M - H$, donde M es la magnetización y H el campo aplicado. Estas curvas son llamadas curvas o ciclos de histéresis (palabra proveniente del griego *hysteros* que significa *retraso*), y evidencian la dependencia del sistema en su historial magnético. En la Figura 1.10 se puede observar un ciclo de histéresis típico de un material ferro- o ferri-magnético. Desde un estado no magnetizado, en el cual coexisten pequeños dominios magnéticos con magnetizaciones locales orientadas aleatoriamente, la aplicación de H hará que los dominios comiencen a reorientarse en la dirección que el campo. A medida que H crece el sistema llegará al punto de saturación en el que todos los dominios se encuentran en la misma dirección y por lo tanto la magnetización alcanza su máximo (magnetización de saturación, M_s). Luego de la saturación, si se quita el campo H la magnetización no vuelve a cero, sino que se reduce a la magnetización de remanencia M_r. El campo inverso requerido para que $M = 0$ es llamado campo coercitivo H_c. Aumentando aún más el campo inverso lleva al sistema nuevamente a la saturación, pero en la dirección inversa.

1.3.2. Óxidos Magnéticos

Las perovskitas magnéticas o multiferroicas pertenecen a un grupo amplio de materiales, los *óxidos magnéticos*. Los óxidos son compuestos formados por cationes metálicos ubicados en una red de aniones de oxígeno. En los *óxidos magnéticos* los elementos que determinan sus propiedades magnéticas son usualmente metales de transición (TM), debido a que sus electrones de valencia constituyen capas d o f incompletas. Los TM de los grupos $3d^n$ y $4f^n$ han sido los más relevantes para aplicaciones prácticas [14]. Dado que el material en estudio en esta tesis contiene iones de Ti, Fe y Co, pertenecientes al grupo $3d^n$, en esta sección nos

referiremos exclusivamente a los TM de dicho grupo, los cuales se indican en la Figura 1.11.

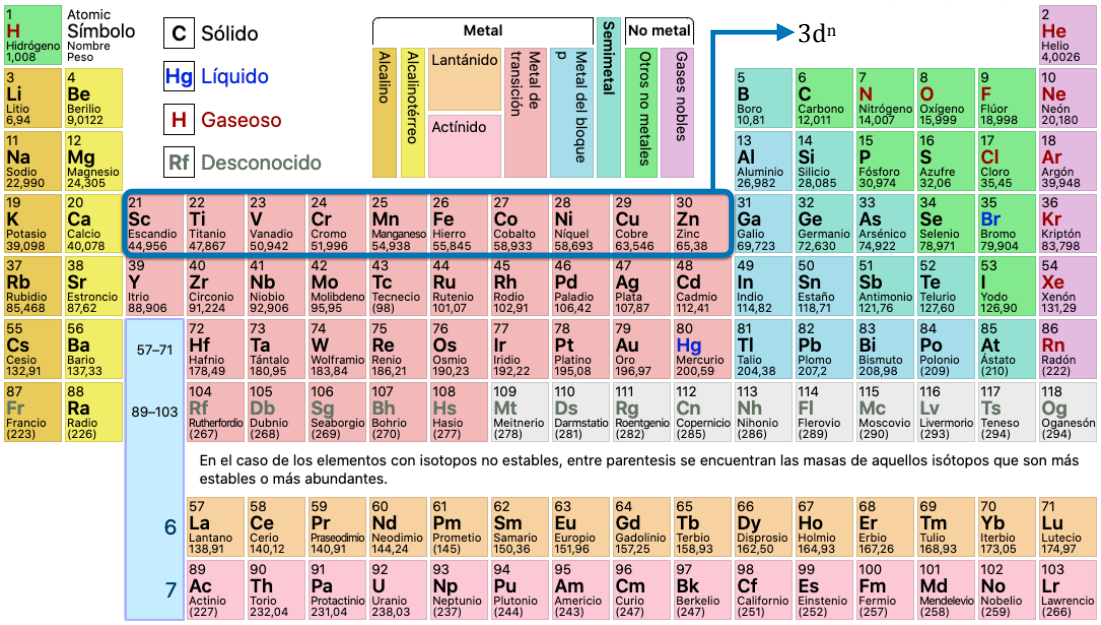

Fig. 1.11. Tabla periódica de los elementos. Obtenida de [63].

Los electrones $4s$ del metal participan en la formación de enlaces con los oxígenos que lo coordinan, completando las capas $2p$ de éstos últimos que pasan a ser aniones O^{2-}. Los enlaces que se forman entre metal y oxígeno pueden ser considerados de manera simplificada como iónicos, sin embargo en general también presentan una pequeña componente covalente [64]. Esto deja a los electrones $3d$ descubiertos y susceptibles al campo eléctrico generado por la red de O^{2-}. El campo eléctrico producido por una red de aniones se conoce como *campo cristalino*, y en el caso de los óxidos este campo tiene profundas implicaciones en las propiedades magnéticas del material.

Una de las consecuencias del campo cristalino es la *anulación* o *quenching* de la componente orbital del momento angular. Al considerar el momento magnético de un ión libre, este está determinado por el momento angular total J y su valor es una buena aproximación para una serie de compuestos, principalmente para compuestos de tierras raras. Sin embargo, este no es el caso para compuestos de metales de transición $3d$, donde el momento magnético medido experimentalmente se acerca más al momento magnético de un ión libre cuando se considera solo la componente de espín S, ignorando el momento angular orbital L. Esto se conoce como *anulación* del momento angular orbital y se debe, cualitativamente,

a que los orbitales $3d$ se acoplan fuertemente al campo cristalino por lo que no son capaces de reorientarse hacia un campo magnético aplicado y por lo tanto no contribuyen al momento magnético [4]. Este fenómeno nos permite acotar la discusión de las propiedades magnéticas de los TM $3d$ y describirlas en base a la distribución de espines, por lo que a lo largo de esta tesis la componente orbital no será considerada. Una discusión más detallada sobre el *quenching* del momento angular puede ser encontrada en Refs. [14, 65].

1.3.3. Orbitales $3d$ en un campo cristalino octaédrico

Otro efecto del campo cristalino es la separación de los niveles de energía asociados a los orbitales $3d$. En una perovskita ABO_3 el TM generalmente reside en el sitio B. El catión B se encuentra inmerso en el campo cristalino generado por los 6 O^{2-} que lo coordinan. En el átomo libre los orbitales $3d$ son cinco orbitales degenerados, etiquetados por d_{m_l} (donde $m_l = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$ son los números cuánticos magnéticos) que representa la componente angular de la función de onda (la parte radial se omite por conveniencia). El campo eléctrico proveniente del ambiente octaédrico actúa como una perturbación que levanta la degeneracia de los orbitales $3d$ presente en el átomo libre. En el caso de la perovskita ideal cúbica, los separa en dos subconjuntos con distintas energías: el triplete t_{2g} y el doblete e_g. Estos orbitales pueden ser expresados en términos de los orbitales d_{m_l}, como también en coordenadas cartesianas [14]:

$$t_{2g}\begin{cases} d_{xy} & = \frac{\sqrt{3}}{i\sqrt{2}}\left(d_2 - d_{-2}\right) = \sqrt{3}xy \\ d_{xz} & = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\left(d_1 - d_{-1}\right) = \sqrt{3}xz \\ d_{yz} & = -\frac{\sqrt{3}}{i\sqrt{2}}\left(d_1 + d_{-1}\right) = \sqrt{3}yz \end{cases} \tag{1.2}$$

$$e_g\begin{cases} d_{x^2-y^2} & = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\left(d_2 + d_{-2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\left(x^2 - y^2\right) \\ d_{z^2} & = d_0 = \frac{1}{2}\left(3z^2 - r^2\right) \end{cases} \tag{1.3}$$

La Figura 1.12 muestra los niveles de energía asociados a los orbitales t_{2g}-e_g, para el caso de un campo octaédrico ideal (es decir, de simetría cúbica). Los orbitales e_g tienen una energía mayor que los t_{2g}, y su diferencia en energía se denomina *parámetro de desdoblamiento del campo cristalino* Δ_{oct}. Cualitativamente, la separación energética entre los estados e_g y t_{2g} puede entenderse

en términos de la geometría de estos orbitales y su sobrelapamiento con los orbitales $2p_{x,y,z}$ de los ligandos (oxígenos). Como se observa en la Figura 1.13, los orbitales e_g se encuentran localizados en los ejes de los ligandos por lo que su sobrelapamiento con los orbitales $2p$ es considerable, lo que resulta en una mayor repulsión electrostática que eleva su energía, respecto a los orbitales t_{2g}. Los lóbulos de los t_{2g} se encuentran a 45°de los ejes, por lo que la repulsión electrostática y en consecuencia su energía son menores. La magnitud de Δ_{oct} depende de la natuarleza del ión central y los ligandos, sus estados de oxidación, la distancia entre estos y la simetría de coordinación, entre otros factores [66].

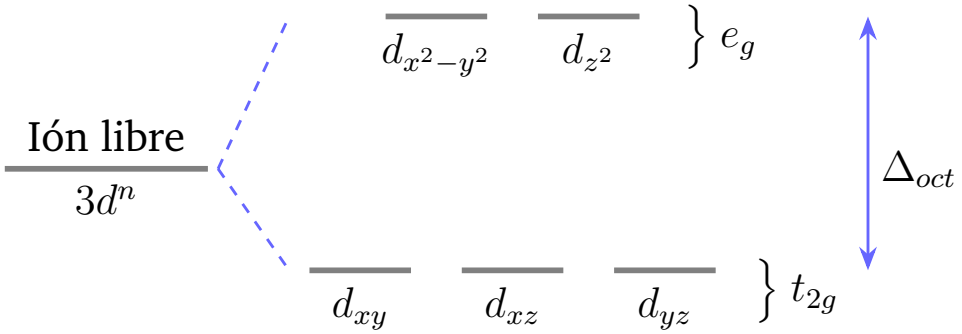

Fig. 1.12. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico. La separación energética entre orbitales t_{2g} y e_g es de Δ_{oct}.

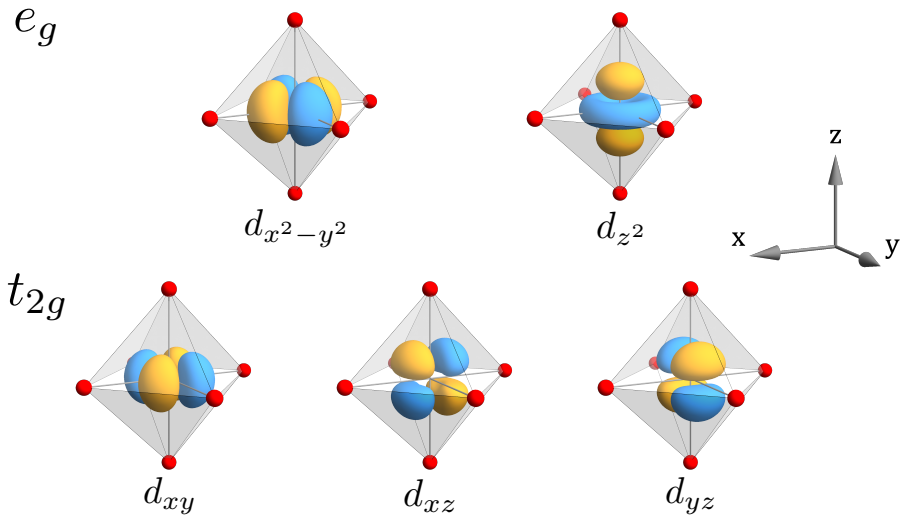

Fig. 1.13. Orbitales d en un campo cristalino octaédrico, desdoblados en e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) y t_{2g} (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}).

La intensidad del campo cristalino, caracterizada por Δ_{oct}, determina cómo los orbitales t_{2g}-e_g son ocupados. Los primeros tres electrones ocupan los orbitales

t_{2g} siguiendo las reglas de Hund, maximizando el S total. Al agregar un cuarto electrón, si la separación de los niveles es mayor al costo energético asociado a la repulsión electrostática entre electrones pareados en el mismo orbital (límite de un Δ_{oct} grande), se estabilizará un estado de *bajo-espín* con los cuatro electrones en los orbitales t_{2g} ($S = 1$), desviándose de lo predicho por las leyes de Hund. En un régimen de campo débil (Δ_{oct} pequeño) en cambio, el cuarto electrón ocuparía uno de los orbitales e_g maximizando S, resultando en un estado de *alto-espín* ($S = 2$). La estabilización de estados de alto o bajo espín también puede ocurrir en los sistemas de mayor ocupación electrónica d^4, d^5, d^6 y d^7, como se muestra en los esquemas de la Figura 1.14. En la Tabla 1.1 se encuentran detalladas las ocupaciones $t_{2g} - e_g$ de los respectivos estados de *alto* y *bajo-espín* para algunos de los metales de transición en diferentes estados de valencia.

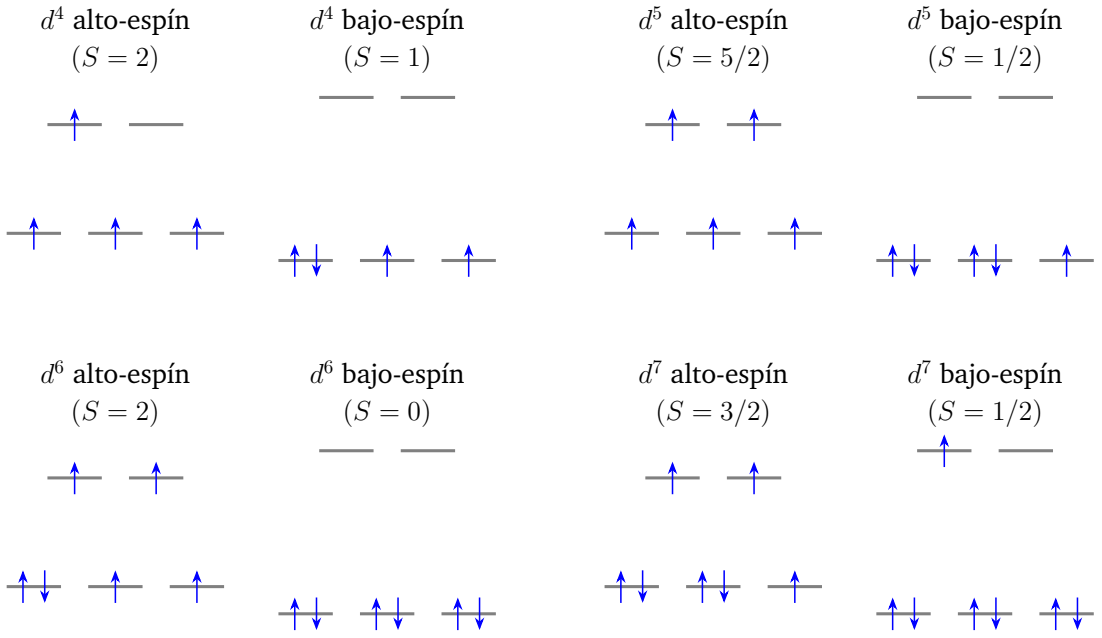

Fig. 1.14. Ocupaciones $t_{2g}e_g$ de alto y bajo espín para sistemas d^4, d^5, d^6 y d^7.

El esquema de separación de los orbitales $t_{2g} - e_g$ se ve alterado al considerar fenómenos como las distorsiones Jahn-Teller. El efecto Jahn-Teller establece que un sistema con estados electrónicos degenerados puede disminuir su energía mediante distorsiones estructurales, reduciendo su simetría y removiendo la degenerancia. En el caso de los complejos octaedrales las distorsiones Jahn-Teller se manifiestan usualmente en la elongación o compresión del eje z. Al comprimirse z los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} disminuyen su energía debido a una menor repulsión electrostática con los ligandos, separándose de los orbitales

n	Iones	S	Ocupación
0	Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}	0	$t_{2g}^0 e_g^0$
1	Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}	1/2	$t_{2g}^1 e_g^0$
2	Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}	1	$t_{2g}^2 e_g^0$
3	Cr^{3+}, Mn^{4+}	3/2	$t_{2g}^3 e_g^0$
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}	2;1	$t_{2g}^3 e_g^1$;$t_{2g}^4 e_g^0$
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}	5/2;1/2	$t_{2g}^3 e_g^2$;$t_{2g}^5 e_g^0$
6	Fe^{2+}, Co^{3+}	2;0	$t_{2g}^4 e_g^2$;$t_{2g}^6 e_g^0$
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	3/2;1/2	$t_{2g}^5 e_g^2$;$t_{2g}^6 e_g^1$
8	Ni^{2+}, Cu^{3+}	1;0*	$t_{2g}^6 e_g^2$;$t_{2g}^6 e_g^2$
9	Cu^{2+}	1/2	$t_{2g}^6 e_g^3$

Tab. 1.1. Ocupaciones $t_{2g} - e_g$ y espín total S para metales de transición $3d^n$. Estados de alto y bajo espín se indican separados por ";" en los casos correspondientes. Información adaptada de [35].

respectivos d_{z^2} y $d_{xz,yz}$ que a su vez aumentan en energía. La elongación del eje z tiene el efecto opuesto, incrementa la energía de $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} [66, 67]. El efecto Jahn-Teller puede llegar a estabilizar estados que no se explican sólo mediante la intensidad del campo cristalino (Δ_{oct}), como es el caso del estado $S = 0$ de sistemas d^8 (ver Tabla 1.1), en el que el desdoblamiento de e_g permite el llenado completo de d_{z^2} dejando $d_{x^2-y^2}$ desocupado [35].

1.3.4. Perovskitas magnéticas y mecanismos de intercambio

Las perovskitas magnéticas pueden albergar diversos tipos de magnetismo, dependiendo tanto de su composición como de la temperatura a la que estén sometidas. Un ejemplo de esto es la serie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, como se muestra en la Figura 1.15, que puede presentar comportamientos ferromagnéticos (FM), paramagnéticos y distintos tipos de órdenes antiferromagnéticos (AFM) al variar su concentración de Sr y La [12]. En perovskitas, los cationes magnéticos están separados por aniones de oxígeno. Debido a la gran distancia entre ellos, el

efecto del intercambio directo (B-B') es usualmente débil, y en cambio, mecanismos de intercambio mediados por los iones de oxígeno (B-O-B') como el de *intercambio doble* o *superintercambio* se vuelven relevantes para determinar el comportamiento magnético de las perovskitas. Estos mecanismos están descritos en términos de modelos moleculares, que consideran los espines de los electrones d y su interacción con los orbitales p de los aniones.

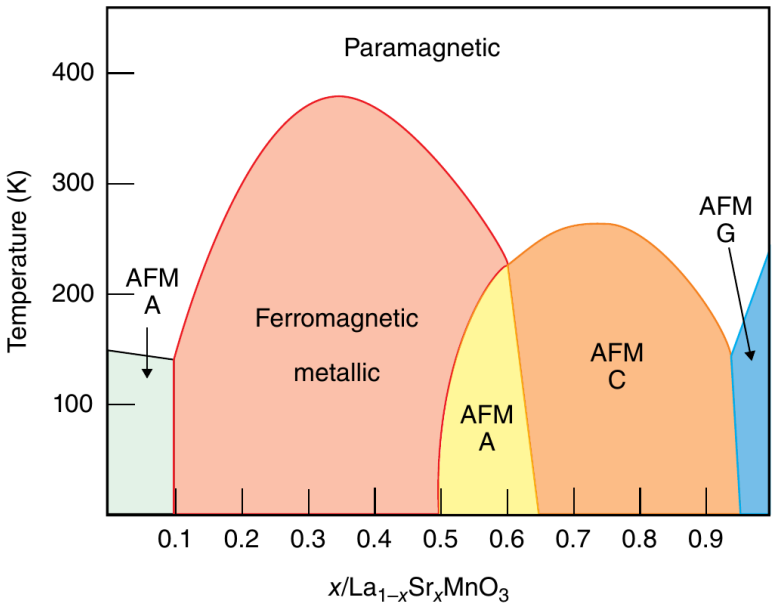

Fig. 1.15. Diagrama de fase magnético de perovskitas $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Las fases AFM-A, AFM-G y AFM-C corresponden a fases antiferromagnéticas cuyos momentos magnéticos están orientados en diferentes patrones. Figura reproducida de Ref. [12] con permiso de John Wiley and Sons: Wiley Books, Copyright © 2016, John Wiley and Sons.

En perovskitas ferromagnéticas, las interacciones entre momentos magnéticos son dominadas por el *intercambio doble*. Este mecanismo ocurre en sistemas que contienen cationes del mismo elemento pero de diferente valencia, como por ejemplo entre Mn^{4+} y Mn^{3+}, o Co^{3+} y Co^{2+}. El catión de menor valencia (el que tiene más electrones de valencia) transfiere su electrón adicional, a través de los orbitales p del O^{2-}, al catión de mayor valencia (ver Figuras 1.16a,b). La transferencia es favorable sólo si los espines de ambos cationes están alineados paralelamente, resultando en una interacción ferromagnética [12]. El movimiento de estos electrones entre ambos cationes provoca además un comportamiento metálico en el material, por lo que en general perovskitas que presentan *intercambio doble* no son idóneas para soportar también la ferroelectricidad [68].

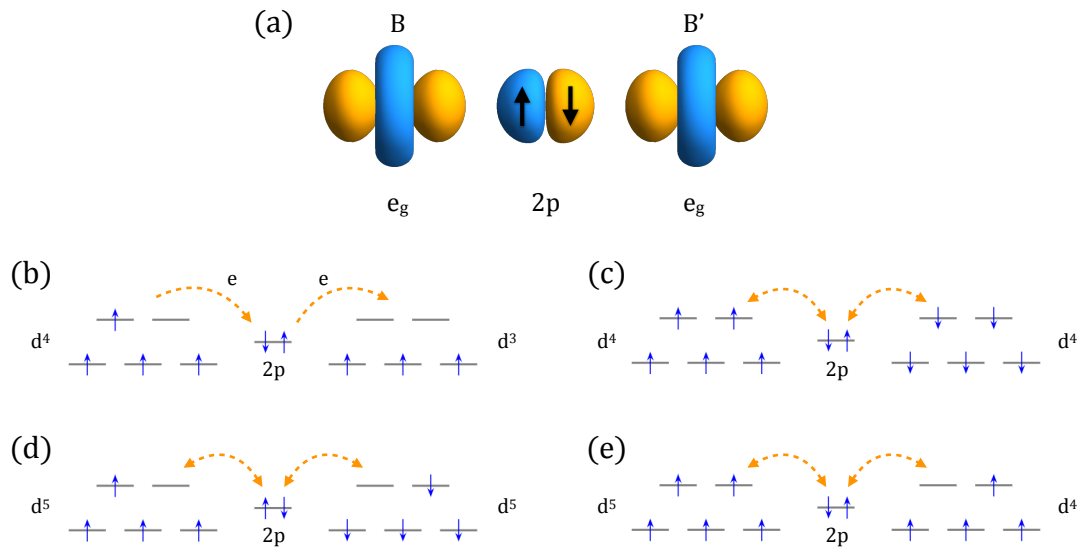

Fig. 1.16. Mecanismos de intercambio entre orbitales d mediados por iones de O^{2-}. (a) Orbital p del O^{2-} y orbitales e_g de los metales de transición (TM). Se muestran sólo los orbitales orientados en la dirección del eje B-O-B' involucrados en las interacciones de intercambio. (b) Intercambio doble. (c) Superintercambio antiferromagnético entre cationes d^5. (d) Superintercambio antiferromagnético entre cationes d^4. (e) Superintercambio ferromagnético entre un cationes d^5 y d^4.

El *superintercambio* puede generar interacciones AFM o FM dependiendo de la ocupación de los orbitales d involucrados. Consideremos primero el caso en que ambos cationes tienen ocupación d^5, como por ejemplo Mn^{2+}, y que en cada catión los espines de los cinco electrones d se orientan paralelamente. Los dos electrones de O^{2-} que se encuentran en el orbital p, orientado a lo largo del eje B-O-B como muestra la Figura 1.16a, se hibridizan con los electrones e_g de los cationes, cuyos lóbulos se orientan en el mismo eje, para formar enlaces. Debido al principio de exclusión de Pauli, el electrón *down* del orbital p podrá acoplarse al orbital d si éste contiene un electrón *up*. Bajo el mismo argumento el electrón *up* de p se acoplará al otro catión si el orbital d está ocupado por un electrón *down*, resultando en un acoplamiento AFM como indica la Figura 1.16c.

De manera similiar, el *superintercambio* antiferromagnético también ocurre si hay orbitales e_g vacíos, como en los cationes d^4. Cada electrón p se acopla al orbital vacío donando parcialmente su carga. Siguiendo las reglas de Hund los electrones p buscan acoplarse paralelamente a los otros electrones d de cada ión, pero a la vez, como muestra la Figura 1.16d, el principio de exclusión

de Pauli obliga a los electrones p a alinearse antiparalelamente, resultando en que también los electrones d de los cationes se orienten antiparalelamente [4].

El *superintercambio* ferromagnético ocurre entre un orbital d vacío de un catión y un orbital d ocupado de otro catión, situación ilustrada en la Figura 1.16e. En este caso uno de los electrones p se acopla al orbital d vacío de manera paralela a los otros electrones d del catión, mientras que el otro electrón p debe acoplarse antiparalelamente al electrón del orbital d ocupado [4].

Las variedad de interacciones entre los distintos metales de transición hacen posibles complejos patrones de ordenamientos magnéticos. La Figura 1.17 muestra algunos de los ordenamientos magnéticos más comunes en perovskitas, incluyendo además del orden FM, diferentes órdenes AFM clasificados con las letras G, C, A y E [12, 69]. Por ejemplo, la estructura magnética de la perovskita $LaMnO_3$, como se indica en la Figura 1.15, corresponde a un orden AFM tipo-A, el cual consiste en capas de iones Mn acoplados ferromagneticamente, pero cuyas interacciones verticales entre capas vecinas son antiferromagnéticas [70]. $BiFeO_3$ en cambio posee un orden AFM tipo-G, en donde los iones de Fe interactúan antiferromagneticamente con cada Fe vecino [1, 2].

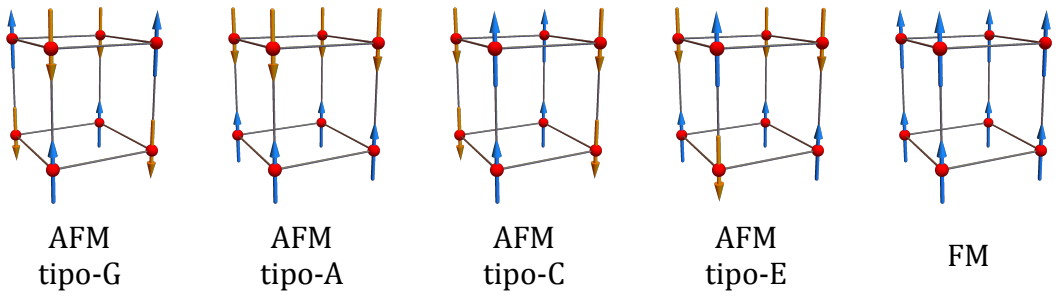

Fig. 1.17. Esquema de ordenamientos magnéticos encontrados en perovskitas.

Junto con los órdenes colineales mencionados, las perovskitas pueden adoptar órdenes magnéticos no-colineales. Esto se puede observar, por ejemplo, en el multiferroico $BiFeO_3$. Además de su ordenamiento AFM tipo-G, $BiFeO_3$ presenta un vector quiral que modula su estructura antiferromagnética (ver Figuras 1.4b,c); en este caso como una consecuencia de las interacciones de Dzyaloshinskii–Moriya orignadas en el acoplamiento espín-órbita [16, 69]. Este vector quiral nos deja con una magnetización de saturación pequeña pero finita.

Otra contribución al magnetismo no-colineal en perovskitas proviene de la frustración magnética, generada por la competencia de interacciones ferro- y antiferromagnéticas entre primeros y segundos vecinos [69]. Perovskitas pertenecientes a la familia de magnanitas ortorrómbicas $RMnO_3$ (donde R es una tierra rara), como $DyMnO_3$ o la ya mencionada $TbMnO_3$, suelen exhibir este tipo de frustración magnética [17, 18, 69].

Las estructuras magnéticas no-colineales son relevantes en algunos materiales multiferroicos cuya ferroelectricidad se encuentra intrínsecamente acoplada al órden no-colineal de los espines. Los mecanismos que relacionan estas propiedades serán explorados en la Sección 1.4.

1.4. Ferroelectricidad en sistemas ABO_3

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una polarización eléctrica espontánea $\boldsymbol{P}$ la cual es invertible bajo el efecto de un campo eléctrico externo $\boldsymbol{E}$. La relación entre campo eléctrico y polarización eléctrica es caracterizada por un ciclo de histérisis $P - E$ como el que se muestra en la Figura 1.18, cuya comportamiento es análogo al de los materiales ferromagnéticos bajo campos magnéticos. Comenzando en un estado no polarizado en el que los dipolos eléctricos se encuentran orientados aleatoriamente, al aplicar el campo eléctrico $\boldsymbol{E}$ los dipolos tienden a reorientarse en la dirección del campo, alcanzando una polarización de saturación P_s debida al ordenamiento de todos dipolos. Al apagar el campo la polarización eléctrica persiste con un valor de remanencia P_r, y para invertir la polarización un campo eléctrico negativo es requerido.

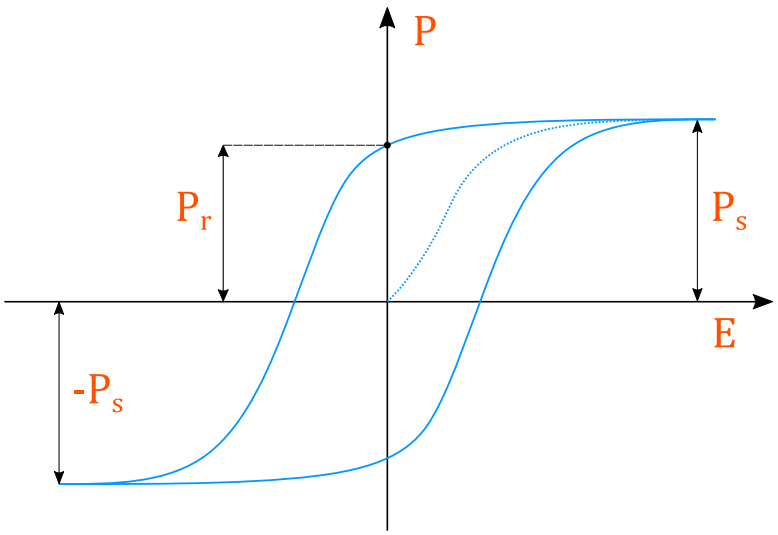

Fig. 1.18. Ciclo de histéresis $P - E$ típico de un material ferroeléctrico.

Microscópicamente, la polarización eléctrica de un sistema se debe mayoritariamente a una asimetría en su distribución de cargas eléctricas, ya sea de origen electrónico, iónico, o una combinación de ambos [4]. Esta asimetría está asociada al rompimiento de la simetría de inversión espacial presente en la fase paraeléctrica del sistema, la cual puede ocurrir debido a diversos factores, como se detallará más adelante. Un requisito para que un material pueda presentar ferroelectricidad es que debe ser aislante, de lo contrario, las cargas libres apantallarían el efecto del campo eléctrico aplicado, el cual causaría un flujo

de corriente en lugar de reorientar la polarización eléctrica y por tanto la ferroelectricidad [4]. Esto último sin embargo, puede evitarse en algunos sistemas conocidos como metales ferroeléctricos, en los cuales las distorsiones polares se originan mediante nuevos mecanismos que aún están siendo investigados [71-75].

Los materiales ferroeléctricos pueden ser clasificados según el origen del mecanismo responsable de su polarización eléctrica. Los mecanismos más conocidos son los de tipo displacivo o desplazante y los de tipo *lone-pair*; estos corresponden a la familia de ferroeléctricos *propios*, en los que la ferroelectricidad emerge como el parámetro de orden principal. Los ferroeléctricos *impropios* son aquellos en los que la ferroelectricidad es un efecto secundario derivado de otro tipo de ordenamiento; en esta familia se encuentran ferroeléctricos de origen geométrico, por orden de carga, y los inducidos por orden de espín [1, 2].

1.4.1. Ferroelectricidad desplazante

La ferroelectricidad de origen desplazante o displacivo se caracteriza por el desplazamiento del catión B respecto del centro de su octaedro de coordinación O_6 (*off-centering* en inglés), rompiendo la centrosimetría. El mecanismo displacivo se encuentra presente en algunos de los materiales ferroeléctricos más conocidos, por ejemplo, en las perovskitas $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ y $KNbO_3$ [76]. La Figura 1.19 ilustra el *off-centering* del sitio B para el caso de $BaTiO_3$, lo cual genera una una polarización eléctrica de $\sim 23 - 35\ \mu C/cm^2$ en la dirección en la que se desplaza el Ti [77].

La estabilización o ausencia de dicha distorsión, llamada distorsión polar o distorsión ferroeléctrica, es el resultado de una competencia entre dos factores: (i) repulsiones electrónicas de corto alcance entre sitios adyacentes; (ii) reacomodamiento de los electrones mediante formación de enlaces covalentes [79, 80]. La formación de estos enlaces se debe a efectos de hibridización entre los orbitales O-p llenos y estados d desocupados del catión B [76]. El *off-centering*, por lo tanto, es favorecido en sistemas con capas d vacías (d^0), como ocurre en las perovskitas antes mencionadas, las cuales poseen cationes Ti^{4+} y Nb^{5+}.

Materiales con capas d semi-llenas tienden a preservar la centrosimetría debido a una mayor repulsión de Coulomb, lo cual resulta problemático para el desarrollo de materiales multiferroicos, dado que usualmente el magnetismo proviene de

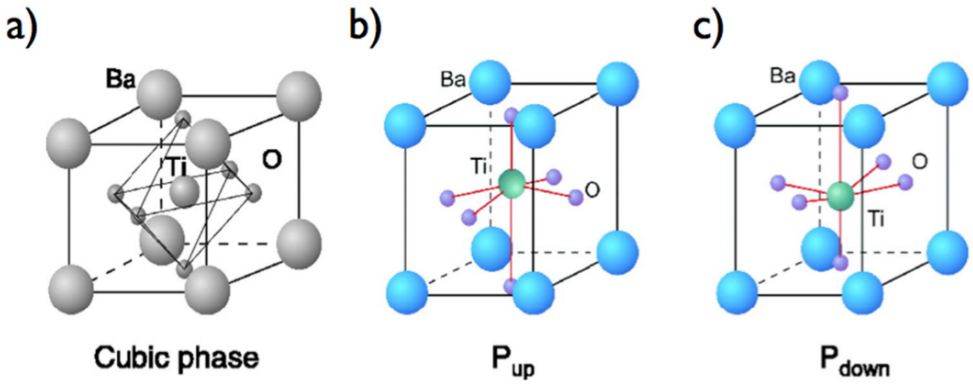

Fig. 1.19. (a) Estructura cristalina de $BaTiO_3$ en su fase paraeléctrica cúbica. En su fase ferroeléctrica (tetragonal), la polarización puede ser invertida entre (b) y (c) al desplazar el catión Ti respecto a los O que lo rodean. Figura de Ref. [78]. Reproducida con permiso de AAAS.

capas d semi-llenas. La necesidad de tener simultáneamente capas d vacías para la ferroelectricidad, y capas d semi-llenas para el magnetismo, dificulta la existencia de materiales en los que ambos órdenes sean compatibles [4]. Sin embargo, la ferroelectricidad puede originarse mediante otros mecanismos que evitan la naturaleza contradictoria de los orbitales d.

1.4.2. *Lone-pair*

En el mecanismo de *lone-pair*, hay dos electrones de capas externas que no participan en la creación de enlaces llamados electrones *par-solitario* (*lone-pair* en inglés). Este mecanismo es el responsable de las propiedades ferroeléctricas de $PbTiO_3$ [81], $BiMnO_3$ [76, 82] y en el multiferroico $BiFeO_3$ [1], materiales que cuentan con electrones de *par-solitario* provenientes de los orbitales $6s$ de Pb^{2+} o Bi^{3+}. La distribución anisotrópica de estos electrones alrededor de Pb^{2+} o Bi^{3+} forma dipolos eléctricos locales orientados en direcciones cristalográficas específicas, tal como se esquematiza en la Figura 1.4a, lo que induce el rompimiento de la centrosimetría y genera una polarización eléctrica espontánea en la dirección de los dipolos. Este mecanismo es uno de los más prometedores respecto al orden de magnitud de la polarización eléctrica asociada, alcalzando valores del orden de $\sim 100\ \mu C/cm^2$ en $BiFeO_3$ [1, 83], aproximadamente cuatro veces la polarización de $BaTiO_3$. Usualmente los electrones de *par-solitario* provienen del catión A de la perovskita, en contraste con los ferroeléctricos displacivos en que la ferroelectricidad se origina en el sitio B. Este último aspecto es el que permite

la coexistencia de ferroelectricidad y magnetismo, y por tanto la existencia de multiferroicidad, en las perovskitas $BiFeO_3$ y $BiMnO_3$, evadiendo la contradicción de capas d semi-llenas/vacías que suponen los ferroeléctricos de tipo displacivo. Es decir, un parámetro de orden se origina en el sitio A y el otro a través del sitio B.

1.4.3. Orden de carga

La ferroelectricidad inducida por el ordenamiento de cargas se debe a una distribución no uniforme de los electrones de valencia, formando, por ejemplo, patrones de iones de valencia mixta Fe^{+2}/Fe^{+3} ordenados alternadamente como se ha observado en $LuFe_2O_4$ [1, 84], la magnetita Fe_3O_4 [84, 85] o en $LiFe_2F_6$ [86]. Sin embargo, este tipo de ordenamiento, conocido como ordenamiento centrado en sitio, no es suficiente para generar una polarización dado que por sí solo no logra romper la simetría de inversión (ver Figura 1.20a). El ordenamiento de cargas debe ser acompañado de otro tipo de ordenamiento para lograr romper la centrosimetría. Una alternativa es el ordenamiento de carga centrado en enlaces, en el cual la distribución electrónica se ordena formando enlaces no-equivalentes, como los que se muestran en la Figura 1.20b. El ordenamiento centrado en enlaces, por sí mismo, tampoco rompe la simetría de inversión ya que existen centros de simetría localizados en los enlaces. Lo que logra romper la centrosimetría es la combinación de estos dos órdenes, como la que se muestra en la Figura 1.20c. En este último caso, los iones de distinta valencia a través de los enlaces no-equivalentes, forman unidades dipolares orientadas vertical y horizontalmente que contribuyen a la generación de una polarización eléctrica neta [84, 87].

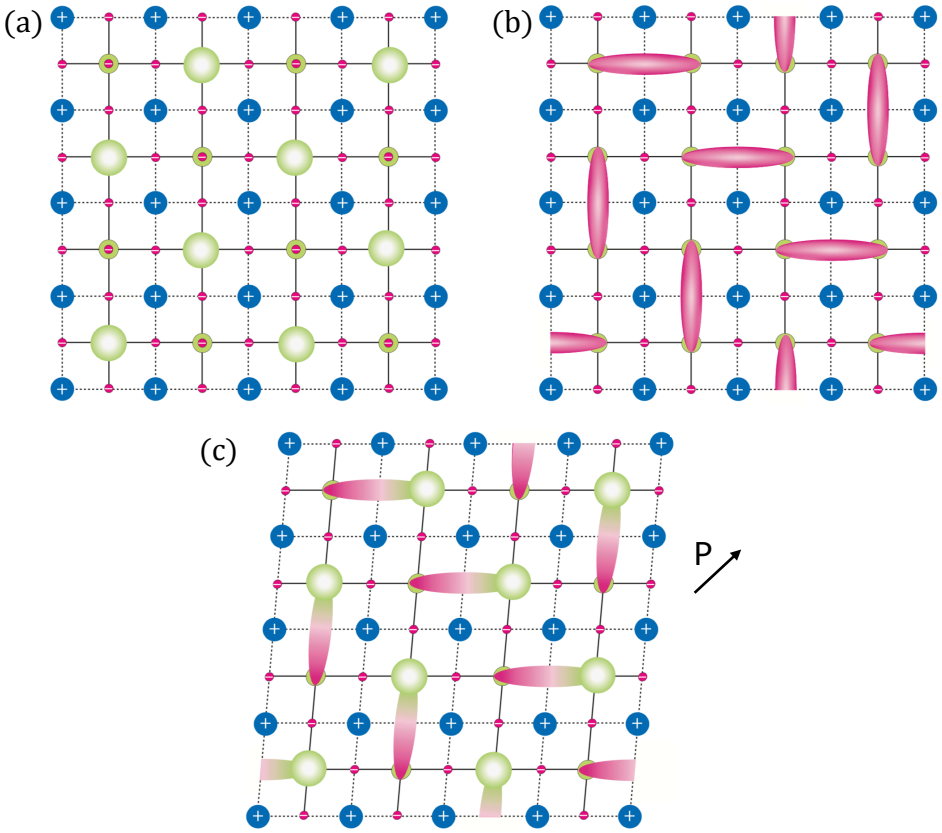

Fig. 1.20. Distintos tipos de ordenamiento de carga en perovskitas. (a) Orden de carga centrado en sitio. Los círculos verdes de diferente tamaño representan iones B de distinta valencia. La carga electrónica se localiza en dichos iones de manera alternada. (b) Orden de carga centrado en enlaces. Los iones B poseen la misma valencia y el exceso de carga se localiza en los enlaces (elipse rosada). (c) Combinación de los ordenamientos centrados en sitio y en enlace. En esta situación el material puede desarrollar una polarización eléctrica. Figura adaptada con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Materials, Ref. [87], Copyright © (2004).

1.4.4. Ferroelectricidad geométrica

En los ferroeléctricos geométricos, las distorsiones ferroeléctricas aparecen como consecuencia de efectos geométricos y de tamaño. Estos efectos se asocian a la coordinación iónica y un empaquetamiento que no es óptimo en la fase de alta simetría, pero que puede ser mejorado mediante la rotación de los polihedros de coordinación, lo cual termina rompiendo la simetría de inversión [1, 76, 88]. Los ferroeléctricos geométricos usualmente no presentan cambios significativos en la hibridización de sus orbitales ni poseen electrones *par-solitario*, lo que distingue el origen de su polarización respecto a los ferroeléctricos típicos (displacivos

y *par-solitario*). $YMnO_3$ es un ejemplo de ferroelectricidad debida a efectos geométricos. En su fase paraeléctrica (de alta simetría) las capas de cationes Y^{3+} separan redes interconectadas de bi-pirámides MnO_5 (ver Figura 1.21a). En la transición hacia la fase ferroeléctrica, la rotación de las bipirámides junto con los desplazamientos verticales de cationes Y^{3+} señalados en la Figura 1.21b, dan lugar a una polarización de $\sim 5.5\ \mu C/cm^2$ en la dirección vertical [89]. A pesar de que la polarización en esta clase de sistemas es pequeña, estos materiales son relevantes debido a que su polarización es compatible con iones magnéticos y podría encontrarse acoplada a un magnetismo no-colineal inducido por las mismas rotaciones [3].

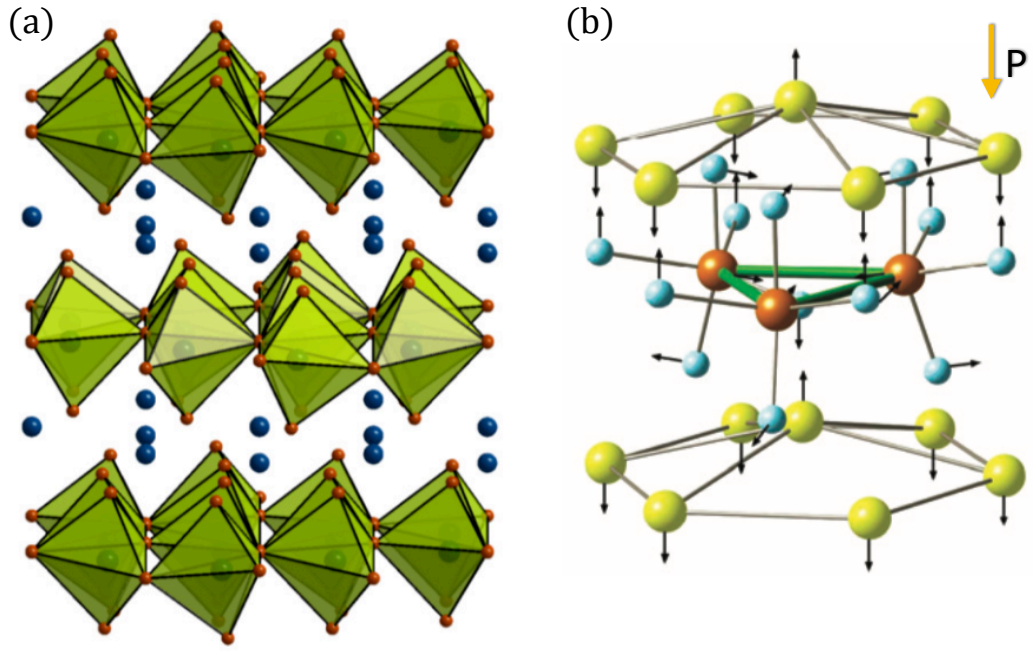

Fig. 1.21. (a) Estructura cristalina de $YMnO_3$ en su fase paraeléctrica. Los iones Y se muestran como esferas azules. Mn se encuentra coordinado por bi-pirámides (verde) de oxígeno (esferas rojas). (b) Fase ferroeléctrica de $YMnO_3$. El desplazamiento de los iones Y, Mn y O (amarillo, café y celeste respectivamente) se indica con flechas negras. Estas distorsiones dan lugar a una polarización $\boldsymbol{P}$ en la dirección vertical. Figura (a) obtenida de Ref. [76], Copyright © IOP Publishing. Reproducida con permiso. Todos los derechos reservados. Figura (b) adaptada con permiso de Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Materials, Ref. [90], Copyright © (2010).

1.4.5. Ferroelectricidad inducida por ordenamiento de espín

En esta clase de materiales el orden ferroeléctrico se origina al existir un orden de espines que, además de romper la simetría de inversión temporal, rompe la simetría de inversión espacial de la red. El orden magnético puede inducir distorsiones en la red o una redistribución de las cargas, dando lugar a la polarización eléctrica. Ambos órdenes se encuentran intrínsecamente acoplados dado su origen común, por lo que además de ser ferroeléctricos estos sistemas pueden ser clasificados como multiferroicos tipo II [1]. La ferroelectricidad de origen magnético puede dividirse en tres clases, como se muestra en la Figura 1.22, dependiendo del tipo de interacciones involucradas en la generación de la polarización eléctrica del sistema [91]:

- Interacción de intercambio simétrica (mecanismo de magnetostricción)
- Interacción de intercambio antisimétrica (mecanismo de Dzyaloshinkii-Moriya inverso o de corriente de espín)
- Interacción espín-ligando (hibridización $p-d$ dependiente de espín)

El primer mecanismo puede ser entendido cualitativamente al considerar una cadena magnética compuesta por dos iones magnéticos de distinta carga, dispuestos alternadamente y con sus espines en una secuencia $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (ver Figura 1.22a,b). La interacción de intercambio puede, debido a inestabilidades de spin-Peierls, inducir la formación de dímeros al encoger los enlaces entre espines paralelos y alargar los enlaces antiparalelos [91, 92]. La dimerización rompe la centrosimetría y las cargas desplazadas de los dímeros actúan como dipolos eléctricos generando una polarización eléctrica en la dirección paralela a la cadena (Figura 1.22c). Ca_3CoMnO_6 es un ejemplo de la realización experimental de este tipo de ferroelectricidad; el sistema contiene cadenas alternadas de Co^{2+} y Mn^{4+} que logran generar polarizaciones de hasta $\sim 90\mu C/m^2$ a temperaturas de 2 K [84, 93].

La interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) es una corrección a la interacción de superintercambio, originada por el acoplamiento espín-orbita [69, 94]. Esta interacción es una interacción de intercambio antisimétrica, cuyo hamiltoniano se puede definir como $H_{DM} = \boldsymbol{D}_{ij} \cdot (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j)$ (donde $\boldsymbol{D}_{ij}$ se conoce como el vector DM), la cual puede aparecer cuando espines vecinos $\boldsymbol{S}_i$ y $\boldsymbol{S}_j$ interactúan a través

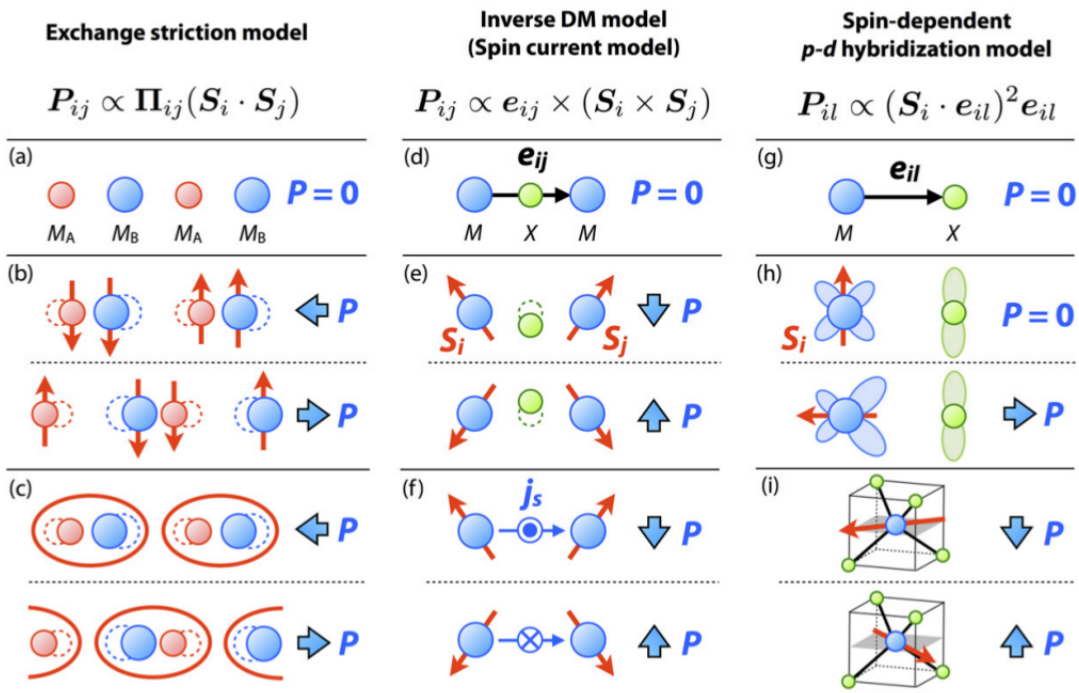

Fig. 1.22. Tres clases de mecanismos para ferroelectricidad originada por espín. (a)-(c) modelo de exchange-striction; (d)-(f) modelo de corriente de espín o DM inverso; (g)-(i) hibridización $p-d$ dependiente de espín. Figura reproducida de Ref. [91], Copyright © IOP Publishing. Reproducida con permiso. Todos los derechos reservados.

de un enlace carente de simetría de inversión espacial. Esta no-centrosimetría puede encontrarse, por ejemplo, si el ligando que conecta ambos iones magnéticos se encuentra desplazado perpendicularmente respecto a la línea los une. La interacción DM tiende a favorecer el ordenamiento no-colineal de los espines. La polarización eléctrica puede emerger debido a un efecto inverso: un orden no-colineal (cuyo origen no es la interacción DM) puede causar el desplazamiento del ión ubicado entre los espines [70, 95], como se muestra en las Figuras 1.22d y e. Este escenario es conocido como el modelo de Dzyaloshinskii-Moriya inverso. La dirección de la polarización está determinada por la orientación de los espines y la posición relativa $\boldsymbol{e}_{ij}$ entre ellos, de acuerdo a $\boldsymbol{P}_{ij} \propto \boldsymbol{e}_{ij} \times (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j)$ [91]. Una polarización eléctrica de estas características también puede ser generada mediante el mecanismo de corriente de espín. La corriente de espín $\boldsymbol{j}_s$ fluye entre espines no-colineales $\boldsymbol{S}_i$ y $\boldsymbol{S}_j$, produciendo una polarización eléctrica que en principio es puramente electrónica (ver Figura 1.22f), por lo que las cargas iónicas no se ven desplazadas [70, 96]. Los mecanismos de DM inverso y el de corriente de espín pueden contribuir de manera aditiva a la polarización eléctrica

total o llegar a cancelarse entre sí, dependiendo del sentido de la polarización generada por cada mecanismo [2].

El modelo de hibridización $p-d$ dependiente de espín se basa en la hibridización entre orbitales d de un metal de transición y los orbitales p de un ligando vecino. Como consecuencia de la interacción espín-órbita, la distribución de carga es modulada dependiendo del ángulo que forma el espín $\boldsymbol{S}_i$ y el vector $\boldsymbol{e}_{il}$ (vector que conecta al metal de transición con el ligando, ver Figuras 1.22g y h). Este mecanismo genera una polarización local de la forma $\boldsymbol{P}_{il} \propto (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{e}_{il})^2 \boldsymbol{e}_{il}$ [91, 97]. Un ejemplo emblemático es el del antiferromagneto $Ba_2CoGe_2O_7$ [97, 98]. $Ba_2CoGe_2O_7$ posee espines localizados en cada Co, los cuales se encuentran en un ambiente tetraédrico de oxígenos (Figura 1.22i). La polarización neta, obtenida al sumar sobre los 4 enlaces Co-O, se orientará hacia abajo si $\boldsymbol{S}_i$ está alineado con los dos oxígenos inferiores (parte superior de la Figura 1.22i). Esta polarización no resulta alterada bajo rotaciones de $\boldsymbol{S}_i$ en 180°, pero sí es revertida al alinear $\boldsymbol{S}_i$ con el par de oxígenos superiores (parte inferior de la Figura 1.22i) [91, 97].

2

Teoría y Métodos Computacionales

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El comportamiento de átomos, moléculas, así como sistemas cristalinos, es gobernado por las interacciones de Coulomb entre electrones y núcleos que lo componen. Propiedades tales como la estructura electrónica o de bandas, momentos magnéticos, además de parámetros estructurales como distancias inter-atómicas, ángulos de enlace y simetrías del sistema, pueden ser obtenidas una vez conocido el estado base del sistema [99].

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una teoría *ab-initio* o de *primeros principios*, es decir, que busca resolver el problema de muchos cuerpos basándose en el Hamiltoniano fundamental del sistema, sin la introducción de parámetros ajustables. DFT busca obtener el estado base del sistema al reformular la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en base a la densidad electrónica, de la cual en principio se pueden obtener todas las propiedades asociadas al estado base.

El Hamiltoniano fundamental que contiene todas las interacciones del sistema electrónico-nuclear es llamado Hamiltoniano de muchos cuerpos y se define(ignorando efectos relativistas) como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ext} \tag{2.1}$$

Los primeros dos términos corresponden a la energía cinética de los electrones ($\hat{T}_e$) y núcleos atómicos ($\hat{T}_n$) respectivamente,

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 \tag{2.2}$$

$$\hat{T}_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 \tag{2.3}$$

Los tres términos siguientes corresponden a las interacciones de Coulomb entre electrón-electrón ($\hat{V}_{ee}$), electrón-núcleo ($\hat{V}_{en}$) y núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$)

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{2.4}$$

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} \tag{2.5}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|} \tag{2.6}$$

Los índices i, j recorren los N electrones, mientras que los índices I, J corresponden a los núcleos del sistema. $Z_I e$ y M_I son la carga y masa del I-ésimo núcleo, respectivamente. Finalmente $\hat{V}_{ext}$ corresponde a la posible interacción del sistema con un potencial externo.

La complejidad de este Hamiltoniano radica en el alto número de grados de libertad asociados a las coordenadas electrónicas y nucleares (del orden de $\sim 10^{23}$ partículas en sistemas macroscópicos), además del acoplamiento entre grados de libertad introducido en los términos de interacción. Para reducir la complejidad del problema usualmente se considera la aproximación de Born-Oppenheimer. Bajo esta aproximación la energía cinética de los núcleos es despreciada debido a que las masas de los núcleos M_I son mucho mayores que la de los electrones (la masa del protón es 1840 veces la masa del electrón). El lento movimiento de los núcleos respecto al de los electrones permite fijar las posiciones de los núcleos y resolver los grados de libertad electrónicos para las posiciones instantáneas de los nucleos. Por lo tanto, el problema se convierte en el de N electrones bajo el potencial de un conjunto de núcleos fijos en sus posiciones $\{\boldsymbol{R}_I\}$, que ahora pasan a considerarse como párametros y no como grados de libertad. Esta aproximación define el Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + E_{II} \tag{2.7}$$

donde la interacción electrón-núcleo es ahora considerada como un potencial externo $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{en}$ y $E_{II} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}$ es una constante de energía. Estos términos son determinados por los parámetros $\{\boldsymbol{R}_I\}$. El potencial externo puede escribirse de la forma

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N} v_{ext}(\boldsymbol{r}_i) \tag{2.8}$$

donde

$$v_{ext}(\boldsymbol{r}) = \sum_{I} \frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_I|} \tag{2.9}$$

En principio, dadas las posiciones de los núcleos, la estructura electrónica del sistema de muchos cuerpos puede ser obtenida al resolver la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano de la ecuación 2.7,

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + E_{II}\right)\Psi = E\Psi \tag{2.10}$$

Sin embargo, dado que los electrones interactúan entre sí mediante la interacción de Coulomb, la función de onda electrónica $\Psi = \Psi(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N)$ no puede ser escrita como producto de funciones de onda de electrones individuales y por lo tanto resolver el problema electrónico implica la resolución de $3N$ grados de libertad, lo cual resulta exponencialmente más complejo a medida que el número de electrones aumenta [100].

Lo anterior ha motivado el desarrollo de distintos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos. Uno de estos es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que reformula el problema de muchos cuerpos utilizando como variable principal la densidad electrónica $n(\boldsymbol{r})$. En términos de la función de onda, la densidad electrónica se obtiene como el valor esperado del operador de densidad $\hat{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)$,

$$n(\boldsymbol{r}) = \langle\psi|\,\hat{n}(\boldsymbol{r})\,|\psi\rangle = N\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{r}_3 ... d\boldsymbol{r}_N |\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, ..., \boldsymbol{r}_N)|^2 \tag{2.11}$$

la cual es una variable de 3 grados de libertad espaciales, en lugar de los $3N$ de la función de onda. La teoría DFT ha resultado ser uno de los métodos más exitosos para estudiar sistemas en materia condensada. En las siguientes secciones se presentarán los conceptos básicos detrás de la teoría DFT junto con las aproximaciones y correcciones necesarias para llevar a cabo los cálculos, dando énfasis a la corrección de Coulomb basada en el modelo de Hubbard (DFT+U), utilizada para el desarrollo de esta tesis.

2.1.1. Modelo de Thomas-Fermi: densidad electrónica

Uno de los primeros intentos por resolver el problema de muchos cuerpos fue el método desarrollado paralelamente por Thomas y Fermi en 1927 [101, 102]. Este se basa en describir la energía total del sistema en términos de su densidad electrónica $n(\boldsymbol{r})$, lo que evita inicialmente la búsqueda de la función de onda $\Psi(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N)$, reduciendo los $3N$ grados de libertad electrónicos a sólo 3 de la densidad electrónica [103]. La ecuación de Schrödinger es reemplazada por un problema variacional en el que se busca minimizar la energía total del sistema respecto a la densidad electrónica para encontrar la densidad del estado base [104].

La expresión de energía en el modelo de Thomas-Fermi (TF) es un funcional de la densidad electrónica que se compone de tres términos,

$$E_{TF}[n] = T_{TF}[n] + \int d\boldsymbol{r} v_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{2} \int\int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{2.12}$$

El primer término corresponde a la energía cinética de la distribución electrónica. En el modelo de TF, esta energía es aproximada considerando que localmente se cumple que la densidad de energía cinética es la de un gas de electrones libres, $t = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}$, es decir

$$T_{TF}[n] = \int d\boldsymbol{r} t(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r})^{5/3} \tag{2.13}$$

La energía asociada a la interacción entre la densidad electrónica y los núcleos atómicos es descrita en el segundo término por el potencial externo $v_{ext}(\boldsymbol{r})$ (ecuación 2.9). El último término describe la interacción electrón-electrón de manera clásica. Esta expresión es conocida como la energía de Hartree [105].

Para encontrar el estado base debemos minimizar el funcional de la energía $E_{TF}[n]$ respecto a la densidad electrónica $n(\boldsymbol{r})$, sujeto a la restricción de mantener el número de electrones fijo ($N = \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r})$). La minimización puede ser realizada mediante el método de los multiplicadores de Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta n(\boldsymbol{r})} \left[E_{TF}[n] - \mu \left(\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) - N \right) \right] = 0 \tag{2.14}$$

que al reemplazar la expresión para $E_{TF}[n]$ se convierte en

$$\frac{\delta T_{TF}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + v_{ext}(\boldsymbol{r}) + e^2 \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \mu \tag{2.15}$$

El primer término de esta ecuación es

$$\frac{\delta T_{TF}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \frac{\delta}{\delta n(\boldsymbol{r})} \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r})^{5/3} \right] = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\boldsymbol{r})^{2/3} \tag{2.16}$$

encontrando que la densidad electrónica debe cumplir la siguiente ecuación

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\boldsymbol{r})^{2/3} + v_{ext}(\boldsymbol{r}) + e^2 \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \mu \tag{2.17}$$

Esto último puede ser reescrito introduciendo un potencial efectivo

$$v_c(\boldsymbol{r}) = e^2 \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{2.18}$$

el cual es solución de la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 v_c(\boldsymbol{r}) = -4\pi e^2 n(\boldsymbol{r}) \tag{2.19}$$

De esta forma, de la ecuación 2.17 obtenemos

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\boldsymbol{r})^{2/3} + v_{ext}(\boldsymbol{r}) + v_c(\boldsymbol{r}) = \mu \tag{2.20}$$

Las últimas dos ecuaciones entregan una ecuación diferencial para el potencial $v_c(\boldsymbol{r})$, con el cual finalmente se puede obtener la densidad electrónica $n(\boldsymbol{r})$. A pesar de su simplicidad, el método de Thomas-Fermi entrega descripciones razonables para átomos pesados, sin embargo es incapaz de predecir la formación de enlaces, además de no tomar en cuenta de manera adecuada efectos cuánticos de intercambio y correlación [104, 106]. La teoría de Thomas-Fermi constituye el modelo más simple para una teoría basada en la densidad electrónica, por lo que a pesar de sus falencias, ha sido fundamental para el desarrollo de la teoría DFT desarrollada casi 40 años mas tarde por Hohenberg, Kohn y Sham.

2.1.2. Teorema de Hellman-Feynman

Un aspecto fundamental para el descubrimiento de nuevos materiales y la predicción de sus propiedades es la capacidad de calcular de manera precisa sus parámetros estructurales [107]. El teorema de Hellmann-Feynman proporciona una forma de calcular las fuerzas que actúan sobre cada átomo a partir de la densidad electrónica asociada al Hamiltoniano electrónico (ecuación 2.7). De manera similar, es posible obtener expresiones para el tensor de estrés del sistema. El cálculo de fuerzas y del tensor de estrés permite implementar algoritmos de relajación estructural y buscar mínimos locales de energía, ya sea con el fin de reproducir estructuras cristalinas observadas experimentalmente o para predecir las distorsiones generadas por diversos factores, como por ejemplo, la creación de defectos, incorporación de átomos dopantes, adición o sustracción de electrones, o la aplicación de estrés en diferentes direcciones cristalinas.

De manera general, el teorema de Hellmann-Feynman relaciona la derivada de la energía total respecto a un parámetro λ, con la derivada del Hamiltoniano respecto al mismo parámetro λ:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle \tag{2.21}$$

La demostración de este teorema sigue del cálculo de la derivada del valor esperado del Hamiltoniano,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
&= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\
&= E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle + E \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\
&= E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle
\end{aligned}$$

donde se utilizó el hecho que la energía es un autovalor del Hamiltoniano ($\hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$) y que la función de onda está normalizada ($\langle \psi | \psi \rangle = 1 \implies \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0$).

Considerando como parámetro la posición $\boldsymbol{R}_I$ del átomo I, se encuentra que la fuerza que actúa sobre ese átomo es

$$\boldsymbol{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{R}_I} = -\langle\psi| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \boldsymbol{R}_I} |\psi\rangle \tag{2.22}$$

En el caso de un sistema de muchos cuerpos, con el Hamiltoniano definido por la ecuación 2.7, los únicos términos que dependen explícitamente de $\boldsymbol{R}_I$ son el potencial externo $\hat{V}_{ext}$ y la energía de interacción entre los núcleos E_{II},

$$\boldsymbol{F}_I = -\langle\psi| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \boldsymbol{R}_I} |\psi\rangle = -\langle\psi| \frac{\partial \hat{V}_{ext}}{\partial \boldsymbol{R}_I} + \frac{\partial E_{II}}{\partial \boldsymbol{R}_I} |\psi\rangle \tag{2.23}$$

$$= -\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 ... d\boldsymbol{r}_N \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I} v_{ext}(\boldsymbol{r}_i) \right) |\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ..., \boldsymbol{r}_N)|^2 - \frac{\partial E_{II}}{\partial \boldsymbol{R}_I} \tag{2.24}$$

$$= -\sum_{i=1}^{N} \int d\boldsymbol{r}_i \frac{\partial v_{ext}(\boldsymbol{r}_i)}{\partial \boldsymbol{R}_I} \frac{n(\boldsymbol{r_i})}{N} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \boldsymbol{R}_I} \tag{2.25}$$

$$= -\int d\boldsymbol{r} \frac{\partial v_{ext}(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{R}_I} n(\boldsymbol{r}) - \frac{\partial E_{II}}{\partial \boldsymbol{R}_I} \tag{2.26}$$

donde entre las ecuaciones 2.24 y 2.26 se utilizó la expresión para $n(\boldsymbol{r})$ dada por la ecuación 2.11 y el hecho de que los índices pueden ser intercambiados debido a la indistinguibilidad de los electrones. Las fuerzas sobre cada átomo, por tanto, pueden ser calculadas conociendo la distribución de los núcleos atómicos y la densidad electrónica $n(\boldsymbol{r})$. Similarmente, el tensor de estrés puede ser obtenido mediante el teorema de Hellmann-Feynman aplicado a deformaciones de la red en lugar de las posiciones atómicas, sin embargo, su cálculo no será abordado en este trabajo.

Con el fin de encontrar estructuras cristalinas energéticamente estables, se puede realizar un proceso iterativa de optimización o relajación estrucural como el señalado en el esquema de la Figura 2.1. A partir de una estructura inicial, se calculan las fuerzas (dadas por la ecuación 2.26) y el tensor de estrés, los cuales son utilizados para desplazar los átomos y distorsionar la celda unitaria en las direcciones de minimización de dichas fuerzas y estrés. En cada iteración debe resolverse el problema electrónico asociado a las posiciones atómicas y celda unitaria actuales, de donde se obtiene $n(\boldsymbol{r})$ y se calculan nuevamente fuerzas/estrés. El ciclo continúa hasta que se cumpla cierto criterio de convergencia. En el contexto de cálculos DFT la resolución del problema electrónico consiste en lo

que denominaremos como ciclo DFT, el cual se encuentra esquematizado en la Figura 2.2 y será descrito en la sección 2.1.4.

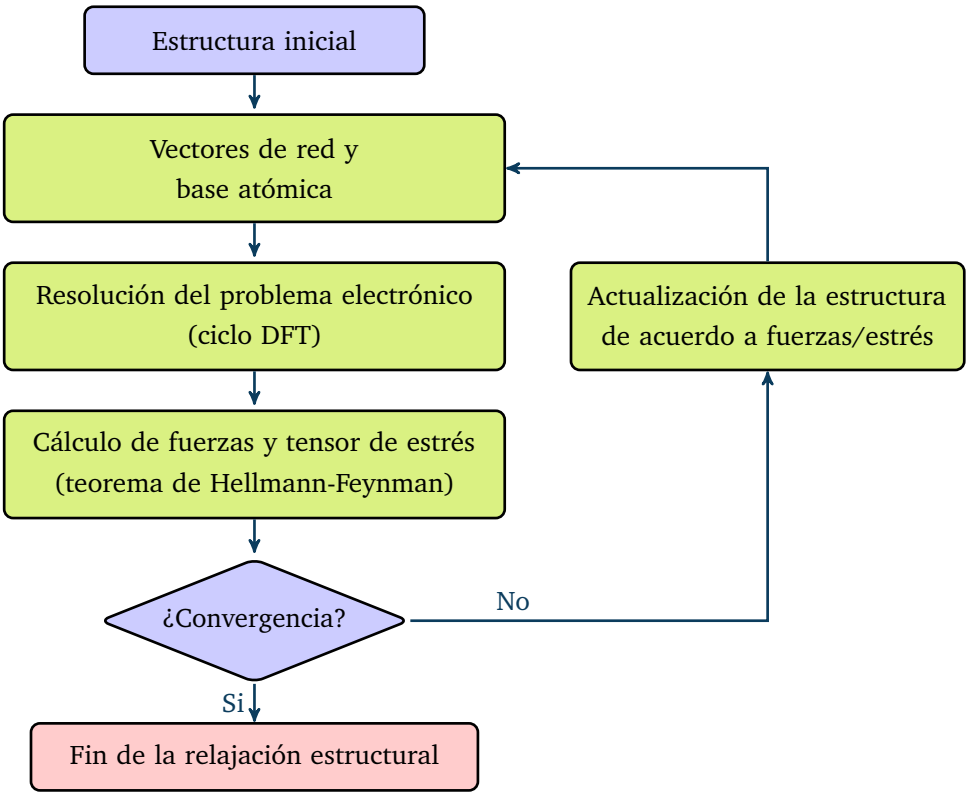

Fig. 2.1. Ciclo de relajación estructural.

La forma en que se desplazan los átomos y distorsiona la celda es dictada por el algoritmo que se utilice. Algunos de los algoritmos más comunes son *steepest descent*, *gradiente conjugado* y *dinámica molecular amortiguada*. En esta tesis empleamos el algoritmo de *gradiente conjugado*, el cual considera las fuerzas sobre los átomos junto con el tensor de estrés y utiliza información de pasos anteriores del ciclo para la siguiente iteración [107].

2.1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas formulados por Hohenberg y Kohn en 1964 [108], en el espíritu de la teoría de Thomas-Fermi, constituyen una reformulación exacta del problema cuántico de muchos cuerpos en base a la densidad electrónica [109]. Estos teoremas sientan las bases teóricas para lo que sería la teoría del funcional

de la densidad, sin embargo, no es hasta el año siguiente con el aporte de Kohn y Sham que sería posible una implementación práctica de esta teoría [110].

Primer Teorema: El potencial $v_{ext}(\boldsymbol{r})$ está determinado unívocamente, excepto por una constante, por la densidad de partículas del estado base $n_0(\boldsymbol{r})$.

Demostración: Supongamos primero que lo opuesto es válido, es decir, que hay dos potenciales externos $v_{ext}^{(1)}(\boldsymbol{r})$ y $v_{ext}^{(2)}(\boldsymbol{r})$ que difieren por más que sólo una constante aditiva, y que ambos corresponden a la misma densidad basal $n_0(\boldsymbol{r})$. Cada potencial determina un Hamiltoniano distinto, $\hat{H}^{(1)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)}$, y las funciones de onda del estado base respectivas $\psi^{(1)}$ y $\psi^{(2)}$. Dado que $\psi^{(2)}$ no es el estado base de $\hat{H}^{(1)}$, tenemos:

$$E^{(1)} = \langle\psi^{(1)}|\,\hat{H}^{(1)}\,|\psi^{(1)}\rangle < \langle\psi^{(2)}|\,\hat{H}^{(1)}\,|\psi^{(2)}\rangle \tag{2.27}$$

El lado derecho de la desigualdad puede expresarse como

$$\begin{aligned}\langle\psi^{(2)}|\,\hat{H}^{(1)}\,|\psi^{(2)}\rangle &= \langle\psi^{(2)}|\,\hat{H}^{(2)}\,|\psi^{(2)}\rangle + \langle\psi^{(2)}|\,\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)}\,|\psi^{(2)}\rangle \\ &= E^{(2)} + \langle\psi^{(2)}|\,\hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)}\,|\psi^{(2)}\rangle \\ &= E^{(2)} + \int d\boldsymbol{r}\left[v_{ext}^{(1)} - v_{ext}^{(2)}\right] n_0(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{2.28}$$

De manera análoga, si intercambiamos los roles de (1) y (2), la relación establecida es:

$$E^{(2)} < E^{(1)} - \int d\boldsymbol{r}\left[v_{ext}^{(1)} - v_{ext}^{(2)}\right] n_0(\boldsymbol{r}) \tag{2.29}$$

Sumando ambas desigualdades se encuentra el contradictorio resultado $E^{(2)} + E^{(1)} < E^{(2)} + E^{(1)}$. Esto significa, por reducción al absurdo, que no pueden existir dos potenciales externos, que difieran por más que una constante, que tengan como solución la misma densidad de partículas $n_0(\boldsymbol{r})$ en el estado base. Por lo tanto la densidad $n_0(\boldsymbol{r})$ determina unívocamente el potencial externo, excepto por una constante.

Como consecuencia de esto la densidad $n_0(\boldsymbol{r})$ también determina el Hamiltoniano del sistema, para el cual las funciones de onda pueden ser, en principio, obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dada la densidad $n_0(\boldsymbol{r})$ del estado base.

Segundo Teorema: Se puede definir un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\boldsymbol{r})$, válido para cualquier potencial externo $v_{ext}(\boldsymbol{r})$. Para un $v_{ext}(\boldsymbol{r})$ particular, la energía exacta del estado base del sistema es el mínimo global de este funcional, y la densidad que minimiza el funcional es la densidad exacta de partículas del estado base $n_0(\boldsymbol{r})$.

Demostración: Según lo especificado por el Primer Teorema, como cada cantidad del sistema está determinada por la densidad $n(\boldsymbol{r})$, estas propiedades pueden verse como funcionales de $n(\boldsymbol{r})$. De esta manera escribimos el funcional de energía total

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d\boldsymbol{r} v_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + E_{II} \\ &= F[n] + \int d\boldsymbol{r} v_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + E_{II} \end{aligned} \tag{2.30}$$

donde el funcional $F[n] = T[n] + E_{int}[n]$ contiene la energía cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes.

Consideremos ahora un potencial externo $v_{ext}^{(1)}(\boldsymbol{r})$ cuya densidad en el estado base corresponde a $n^{(1)}(\boldsymbol{r})$. La energía del estado base está dada por el valor esperado de $\hat{H}^{(1)}$

$$E^{(1)} = E[n^{(1)}] = \left\langle \psi^{(1)} \right| \hat{H}^{(1)} \left| \psi^{(1)} \right\rangle \tag{2.31}$$

donde $\psi^{(1)}$ es la función de onda del estado base. Si ahora consideramos otra densidad $n^{(2)}(\boldsymbol{r})$, esta corresponderá necesariamente a otra función de onda $\psi^{(2)}$. La energía de este estado, para el mismo potencial externo, cumplirá con

$$E^{(2)} = \left\langle \psi^{(2)} \right| \hat{H}^{(1)} \left| \psi^{(2)} \right\rangle > \left\langle \psi^{(1)} \right| \hat{H}^{(1)} \left| \psi^{(1)} \right\rangle = E^{(1)} \tag{2.32}$$

Por lo tanto, la energía total dada por 2.30 y evaluada en la densidad del estado base $n_0(\boldsymbol{r})$, es menor que la energía evaluada para cualquier otra densidad $n(\boldsymbol{r})$. En consecuencia, si el funcional $F[n]$ fuese conocido, se puede minimizar el funcional de energía $E[n]$ respecto a la densidad $n(\boldsymbol{r})$ y encontrar tanto el mínimo de energía como la densidad $n_0(\boldsymbol{r})$ del estado base correspondiente.

2.1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Uno de los principales obstáculos que supone la teoría de Hohenberg-Kohn es la dificultad en encontrar una expresión explícita de la energía cinética como funcional de la densidad. La idea desarrollada por Kohn y Sham se basa en utilizar como referencia un sistema ficticio de partículas no-interactuantes inmersas en un potencial efectivo $v_{eff}(\boldsymbol{r})$, que corresponde a una densidad $n(\boldsymbol{r})$ idéntica al sistema original, y que debido a los teoremas de Hohenberg-Khon, su energía es la misma que la del sistema interactuante original. Esta reformulación de la teoría de Hohenberg-Kohn evita el cálculo directo del funcional de energía cinética, pero introduce un término que incorpora toda la información que no puede ser capturada por el sistema no-interactuante, llamado el *funcional de intercambio y correlación*, $E_{xc}[n]$.

El sistema no-interactuante se encuentra descrito por el Hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r}_i) \right) \tag{2.33}$$

por lo que su funcion de onda puede escribirse como un determinante de Slater de los orbitales de un electron (ϕ_i)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\boldsymbol{r}_1) & \phi_1(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_1(\boldsymbol{r}_N) \\ \phi_2(\boldsymbol{r}_1) & \phi_2(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_2(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\boldsymbol{r}_1) & \phi_N(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.34}$$

Los orbitales $\phi_i(\boldsymbol{r})$ son conocidos como los orbitales de Kohn-Sham, y son obtenidos mediante la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.35}$$

donde $\hat{H}_{KS}$ es el hamiltioniano efectivo de un electrón

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r}) \tag{2.36}$$

La densidad electrónica, que por construcción es idéntica a la del sistema original, puede ser escrita en términos de estos orbitales,

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.37}$$

y la energía cinética del sistema no-interactuante queda expresada como

$$T_{NI}[n] = \langle\psi| \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) |\psi\rangle \tag{2.38}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \langle\phi_i| \nabla^2 |\phi_i\rangle \tag{2.39}$$

En la formulación de Khon-Sham, el funcional universal $F[n] = T[n] + E_{int}[n]$ del sistema interactuante es reescrito como

$$F_{KS}[n] = T_{NI}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \tag{2.40}$$

$$= T_{NI}[n] + \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r'}\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} + E_{xc}[n] \tag{2.41}$$

donde se utilizó la energía cinética del sistema no-interactuante $T_{NI}[n]$, y se separó la energía de interacción electrónica $E_{int}[n]$ en dos términos, la energía de Hartree $E_H[n]$ correspondiente a la energía electrostática clásica de los electrones, y la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$. Comparando $F_{KS}[n]$ con el funcional $F[n]$ original, se puede notar que el término de intercambio y correlación cumple con la relación

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_{NI}[n]) + (E_{int}[n] - E_H[n]) \tag{2.42}$$

es decir que todos los efectos asociados a la naturaleza cuántica de las interacciones en un sistema de muchos cuerpos que no son capturadas por el sistema no-interactuante, se encuentran contenidas en el funcional $E_{xc}[n]$. Este funcional, que en principio es desconocido, es uno de los principales retos de la teoría del funcional de la densidad, con nuevas aproximaciones siendo activamente desarrolladas.

El funcional de energía del sistema queda entonces escrito como

$$E_{KS}[n] = T_{NI}[n] + \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r'}\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} + \int d\boldsymbol{r} v_{ext}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}) + E_{xc}[n] + E_{II} \tag{2.43}$$

De acuerdo a los teoremas de Hohenberg-Kohn, el estado base del sistema se puede encontrar al minimizar $E_{KS}[n]$ con respecto a la densidad $n(\boldsymbol{r})$. Considerando la condición de un número de partículas constante $\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) = N$, el problema de minimización puede ser llevado a cabo por el método de Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta n(\boldsymbol{r})}\left[E_{KS}[n] - \mu\left(\int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) - N\right)\right] = 0 \tag{2.44}$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange. Reemplazando la expresión de $E_{KS}[n]$ dada por la ecuación 2.43,

$$\frac{\delta T_{NI}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + v_{ext}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \mu \tag{2.45}$$

Por otro lado, dado que el sistema ficticio no-interactuante posee la misma densidad $n(\boldsymbol{r})$ en su estado base, su energía debe ser la misma. El funcional de energía de dicho sistema se encuentra dado por

$$E_{NI}[n] = T_{NI}[n] + \int d\boldsymbol{r} v_{eff}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \tag{2.46}$$

La minimización de este funcional permite encontrar una relación para el potencial efectivo $v_{eff}(\boldsymbol{r})$,

$$\frac{\delta T_{NI}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + v_{eff}(\boldsymbol{r}) - \mu = 0 \tag{2.47}$$

Combinando este resultado con la ecuación 2.45, se encuentra que el potencial efectivo está dado por

$$\begin{aligned} v_{eff}(\boldsymbol{r}) &= v_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \\ &= v_{ext}(\boldsymbol{r}) + v_H(\boldsymbol{r}) + v_{xc}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{2.48}$$

donde se han definido los potenciales de Hartree $v_H(\boldsymbol{r})$ y de intercambio y correlación $v_{xc}(\boldsymbol{r})$ como

$$v_H(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.49}$$

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{2.50}$$

Conociendo el potencial efectivo $v_{eff}(\boldsymbol{r})$, se pueden calcular mediante las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 2.35) los orbitales de Kohn-Sham ϕ_i y así encontrar

el estado base y obtener su densidad electrónica, sin embargo, este potencial se encuentra definido en términos de la densidad que se desea calcular, por lo que el problema debe resolverse de manera autoconsistente.

Hasta este punto DFT es una teoría exacta. Las ecuaciones de Kohn-Sham son una reformulación del problema electrónico y permitirían encontrar el estado base si la forma exacta de E_{xc} fuese conocida. En la práctica, no obstante, dado el desconocimiento de E_{xc} se deben emplear aproximaciones del funcional para poder realizar cálculos. Algunos de los funcionales E_{xc} más utilizados serán descritos en la siguiente sección.

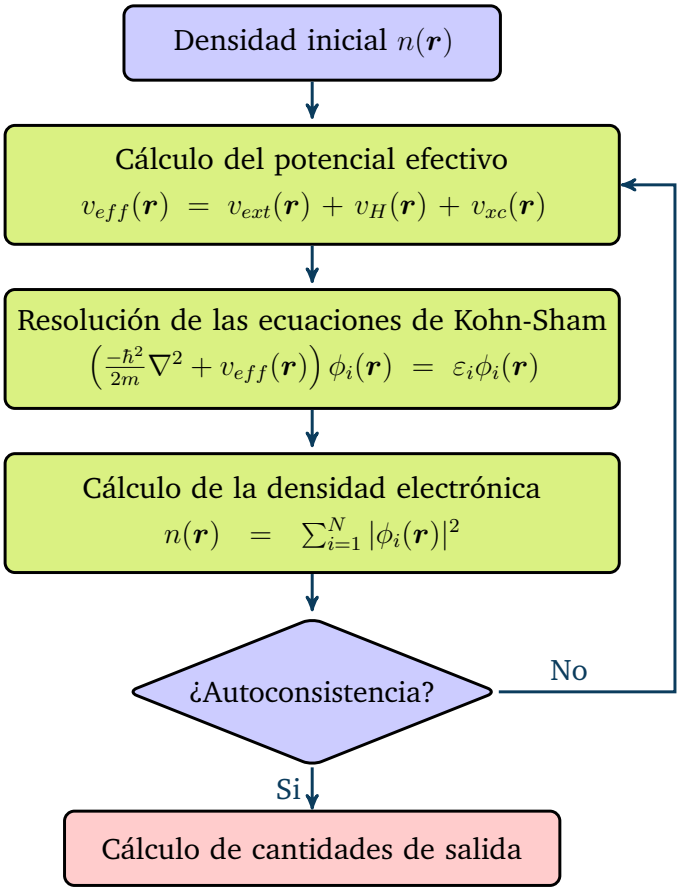

Fig. 2.2. Ciclo autoconsistente de DFT.

En el diagrama de la Figura 2.2 se señalan los pasos más importantes del ciclo autoconsistente. Una vez adoptado un funcional E_{xc} particular, se inicia el cálculo con una densidad $n(\boldsymbol{r})$ de prueba, obtienendo los orbitales de Kohn-Sham que dan origen a una nueva densidad. La densidad de salida es comparada con la inicial, si ambas son iguales (rama **Si** del diagrama) entonces la densidad corresponde a la del estado base y se procede a calcular otras propiedades del

sistema, como energías, fuerzas, densidad de estados, etc. Si las densidades son significativamente distintas (rama **No** del diagrama), se utiliza la densidad de salida como entrada para iniciar nuevamente el ciclo. En la práctica, como prueba de autoconsistencia se comparan las energías totales correspondientes a cada densidad, y se considera que el ciclo ha convergido cuando la diferencia en energía está dentro de cierta tolerancia.

2.1.5. Funcionales de Intercambio y Correlación

Local Density Approximation (LDA):
La aproximación más simple al funcional de intercambio y correlación es conocida como la *Aproximación de Densidad Local* (LDA, por sus siglas en inglés), la cual utiliza las energías de intercambio y de correlación de un gas de electrones homogéneo (GEH), las cuales son conocidas con precisión. Dentro de esta aproximación, para un sistema sin polarización de spin, el funcional $E_{xc}[n]$ queda definido como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) \tag{2.51}$$

donde $\epsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r}))$ corresponde a la densidad de energía de intercambio y correlación del GEH. Esta energía es calculada de manera local, considerando que la energía asociada a cada punto del espacio es igual a la de un GEH de densidad $n(\boldsymbol{r})$. En el GEH, las energías de intercambio (ϵ_x^{GEH}) y correlación (ϵ_c^{GEH}) pueden ser calculadas por separado,

$$\epsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) = \epsilon_x^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) + \epsilon_c^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) \tag{2.52}$$

La expresión analítica para la energía de intercambio está dada por

$$\epsilon_x^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\boldsymbol{r})^{1/3} \tag{2.53}$$

La correlación es obtenida mediante una parametrización [111] de cálculos numéricos basados en Monte Carlo Cuántico [112]. El potencial de intercambio y correlación $v_{xc}^{LDA}(\boldsymbol{r})$, dado por la ecuación 2.50, es

$$v_{xc}^{LDA}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \frac{\partial}{\partial n(\boldsymbol{r})}\left[n(\boldsymbol{r})\epsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r}))\right] \tag{2.54}$$

$$= \epsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) + n(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial n(\boldsymbol{r})}\left[\epsilon_{xc}^{GEH}(n(\boldsymbol{r}))\right] \tag{2.55}$$

La extensión de esta aproximación a sistemas con polarización de spin es la *Aproximación de Densidad Local de Spin* (LSDA). De manera análoga a LDA, el funcional de intercambio y correlación se encuentra descrito por las densidades de spin $n^{\uparrow}(\boldsymbol{r})$ y $n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$

$$E_{xc}^{LSDA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}^{GEH}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})) \tag{2.56}$$

$$= \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r})\left(\varepsilon_{x}^{GEH}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})) + \varepsilon_{c}^{GEH}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r}))\right) \tag{2.57}$$

donde $n(\boldsymbol{r}) = n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) + n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$ es la densidad electrónica. En este caso la energía de intercambio del sistema es

$$\epsilon_{x}^{GEH}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\frac{n^{\uparrow}(\boldsymbol{r})^{4/3} + n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})^{4/3}}{n(\boldsymbol{r})} \tag{2.58}$$

Ahora el potencial de intercambio y correlación es un potencial dependiente del spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$)

$$v_{xc}^{LSDA,\sigma}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LSDA}[n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r}))]}{\delta n^{\sigma}(\boldsymbol{r})} = \frac{\partial}{\partial n^{\sigma}(\boldsymbol{r})}\left[n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}^{GEH}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r}))\right] \tag{2.59}$$

La aproximación de densidad local es más apropiada para sistemas metálicos en los que la densidad electrónica varía lentamente, sin embargo, los parametros estructurales predichos por este funcional son relativamente buenos para distintas clases de sólidos. Las principales limitaciones que tiene LDA es que las constantes de red predichas son hasta $5\,\%$ más pequeñas que los valores experimentales, mientras que las energías de cohesión son sobreestimadas por un $20 - 30\,\%$ [113, 114].

Generalized Gradient Approximation (GGA):
Una extensión natural a la aproximación LDA es la *Aproximación de Gradiente Generalizado* (GGA), que consiste en incluir términos asociados al gradiente de la densidad, por lo que también son denominados funcionales semi-locales. En su forma más general, la energía E_{xc} puede ser escrita como

$$E_{xc}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{xc}\left(n^{\uparrow}, n^{\uparrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|\right) \tag{2.60}$$

$$= \int d\boldsymbol{r} n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{x}^{GEH}(n(\boldsymbol{r})) F_{xc}\left(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|\right) \tag{2.61}$$

donde $\epsilon_x^{GEH}(n(\boldsymbol{r}))$ está dado por la ecuación 2.53 y F_{xc} es una función que incorpora las correcciones al modelo de densidad local. La forma específica que toma F_{xc} define las diferentes aproximaciones o "sabores" dentro de la familia de funcionales GGA.

Uno de los funcionales GGA más usados es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), el cual fue diseñado para cumplir una serie de ligaduras que debe cumplir un funcional exacto [115] y no depender de ajustes con datos experimentales. Con el funcional PBE las constantes de red tienden a ser sobreestimadas pero con un error menor al de LDA, mientras que las energías de cohesion son subestimadas ligeramente [116]. Existen variantes de PBE que, como PBESol, sacrifican precisión en las energías de cohesión para describir con mayor exactitud los parámetros estructurales de los sólidos [116]. En general los funcionales GGA entregan resultados más precisos que con LDA, y dentro de la gran variedad de funcionales GGA, PBE presenta un buen desempeño tanto en sólidos como sistemas moleculares [117], lo que lo hace uno de los más populares.

Funcionales Híbridos:
Otra familia de funcionales de intercambio-correlación son los funcionales híbridos. Estos reemplazan una fracción de la energía de intercambio LDA/GGA por un intercambio exacto de Hartree-Fock (HF) [117] que, debido a una cancelación de la deslocalización electrónica sobreestimada en LDA/GGA y subestimada en HF [118, 119], mejora la predicción de algunas propiedades como los band-gaps y parámetros estructurales, respecto a resultados obtenidos con LDA/GGA. La energía de intercambio HF, en lugar de utilizar la densidad electrónica es expresada en términos de los orbitales de Kohn-Sham, lo cual incorpora una dependencia

no-local a las ecuaciones que aumenta considerablemente su costo computacional respecto los funcionales locales (LDA) o semi-locales (GGA).

La energía de intercambio y correlación híbrida es obtenida en base a la energía de correlación de un funcional GGA o LDA ($E_c^{GGA/LDA}$), y a una energía de intercambio híbrida E_x^{Hybrid}:

$$E_{xc}^{Hybrid} = E_x^{Hybrid} + E_c^{GGA/LDA} \tag{2.62}$$

La energía de intercambio E_x^{Hybrid} es calculada reemplazando una fracción α del intercambio GGA/LDA ($E_x^{GGA/LDA}$) por intercambio de HF (E_x^{HF}):

$$E_x^{Hybrid} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha) E_x^{GGA/LDA} \tag{2.63}$$

Usualmente se utiliza un α correspondiente a un $25\,\%$ de sustitución, como es el caso de dos de los funcionales híbridos más utilizados, los funcionales HSE y PBE0 [117, 120].

2.1.6. DFT + U: corrección de Coulomb

Una dificultad que presentan los funcionales LDA o GGA está en su incapacidad para describir correctamente electrones "fuertemente correlacionados". Estos electrones se encuentra generalmente en sistemas que contienen metales de transición o tierras raras, cuyos estados electrónicos d o f se encuentran altamente localizados en orbitales atómicos. Los funcionales LDA/GGA tienden a deslocalizar dichos electrones y por tanto estabilizar incorrectamente estados metálicos [99].

La causa de tal sobre-deslocalización de los electrones ha sido atribuida a un tratamiento incorrecto de la auto-interacción electrónica en la energía de Hartree, que no es cancelada con el término de intercambio-correlación dentro de la aproximación usada, lo cual permite que la densidad de carga asociada a un electrón interactúe con otros sectores del mismo electrón, repeliéndose entre sí y por tanto deslocalizando su carga [121].

Una de las estrategias para corregir estos problemas de las aproximaciones LDA y GGA es la inclusión de un término de energía basado en el modelo de Hubbard, lo que se conoce como la teoría DFT+U, que modela la repulsión de Coulomb

entre electrones que ocupan el mismo orbital atómico mediante el parámetro U. Antes de analizar la aproximación DFT+U se explicarán brevemente los aspectos fundamentales del modelo de Hubbard, el cual es uno de los modelos más simples que logra capturar importantes características de los sistemas correlacionados.

2.1.6.1. Modelo de Hubbard

En el modelo de Hubbard, el sistema se encuentra descrito por un arreglo de sitios atómicos en los que los electrones se encuentran localizados. Siguiendo el principio de exclusión de Pauli, cada sitio puede albergar a lo más dos electrones de espín opuesto. Además, los electrones pueden trasladarse entre diferentes sitios con una energía cinética asociada al parámetro de *hopping* t. En la versión más simple del modelo de Hubbard, el término de *hopping* es considerado sólo para sitios vecinos, mediante el Hamiltoniano de *tight-binding*

$$H_t = -t \sum_{\langle j,l \rangle} \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{j\sigma} c_{l\sigma} + c^{\dagger}_{l\sigma} c_{j\sigma} \right) \tag{2.64}$$

donde $\langle j, l \rangle$ representa una suma entre primeros vecinos. $c^{\dagger}_{j\sigma}$ y $c_{j\sigma}$ son los operadores de creación y aniquilación de un electrón de spin σ en el sitio j. Debido a la fuerte localización electrónica, solo se toman en cuenta interacciones de Coulomb entre electrones localizados en el mismo orbital atómico, ignorando interacciones inter-atómicas. La intensidad de la interacción de Coulomb es caracterizada por el parámetro U, según el término

$$H_U = U \sum_{j} \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \tag{2.65}$$

donde $\hat{n}_{j\sigma} = c^{\dagger}_{j\sigma} c_{j\sigma}$ es el operador de ocupación de electrones de spin σ en el sitio j. Ambos términos se encuentran ilustrados en la Figura 2.3. El Hamiltoniano completo del modelo de Hubbard es la suma de estos dos términos [67],

$$H = H_t + H_U = -t \sum_{\langle j,l \rangle} \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{j\sigma} c_{l\sigma} + c^{\dagger}_{l\sigma} c_{j\sigma} \right) + U \sum_{j} \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \tag{2.66}$$

Hay dos factores que determinan el comportamiento del modelo de Hubbard: la competencia entre los términos t y U, caracterizada por t/U, y la densidad electrónica $n = N/L$ [65]. N denota el número total de electrones y L es el

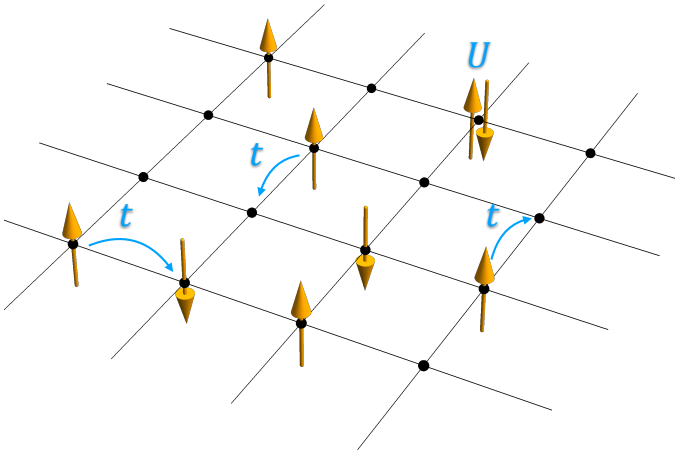

Fig. 2.3. El modelo de Hubbard. Las flechas indican la ocupación de un sitio por un electrón ↑, ↓ o ambos. La transición de un sitio a otro tiene asociada una energía de t, mientras que la doble ocupación de un sitio tiene un costo energético de U.

número de sitios de la red. El *hopping* tiende a deslocalizar los electrones a través de la red induciendo un comportamiento metálico, mientras que si $t << U$, la energía cinética de los electrones no es suficiente para superar la repulsion de Coulomb por lo que los electrones se mantienen localizados en los sitios atómicos, volviendo al sistema un aislante [65, 67]. Este tipo de aislantes son llamados aislantes de Mott. El estado aislante puede emerger incluso en condiciones de *half-filling* (cuando hay un electrón de valencia por sitio), en contraste con la teoría de bandas que predice un comportamiento metálico bajo la misma condición.

En el límite de $U = 0$ el modelo de Hubbard se reduce a un modelo de *tight-binding*, recuperando el comportamiento de banda de los electrones no-interactuantes. Los electrones se encuentran en estados deslocalizados y el sistema es un conductor mientras $n < 2$. Para $n = 2$ las bandas se encuentran completamente ocupadas y el sistema se vuelve aislante.

El límite en el que la interacción de Coulomb es dominante ($t << U$) es conocido como el límite atómico. Considerando primero el límite $t = 0$, es conveniente introducir al Hamiltoniano la energía asociada a la ocupación de cada sitio atómico ε_{at}

$$H = \sum_j \left(\varepsilon_{at} \sum_\sigma \hat{n}_{j\sigma} + U \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \right) \tag{2.67}$$

que puede ser descrito como un conjunto de L sitios independientes

$$H = \sum_j H_j \tag{2.68}$$

$$H_j = \varepsilon_{at} \sum_\sigma \hat{n}_{j\sigma} + U \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \tag{2.69}$$

El primer electrón que ocupe el sitio j tendrá una energía de ε_{at}. Si el mismo sitio es doblemente ocupado (por electrones de espín opuesto), el segundo electrón es penalizado por U, resultando en un sitio con energía total $2\varepsilon_{at} + U$. Como se muestra en la Figura 2.4a, esto puede entenderse como un espectro de energía de dos niveles: ε_{at} y $\varepsilon_{at} + U$. A diferencia de los niveles de energía usuales, el espectro de energía de cada sitio posee niveles que pueden alojar como máximo a un electrón, esto es, el primer nivel ε_{at} puede ser ocupado por un electrón, mientras que un segundo electrón, de espín opuesto, ocuparía el nivel $\varepsilon_{at} + U$ [65]. Este espectro depende del número de ocupación del sitio: un electrón no puede ocupar el segundo nivel si es que el primer nivel no está ocupado, o dicho de otro modo, el segundo nivel existe solo si el primero ya se encuentra ocupado.

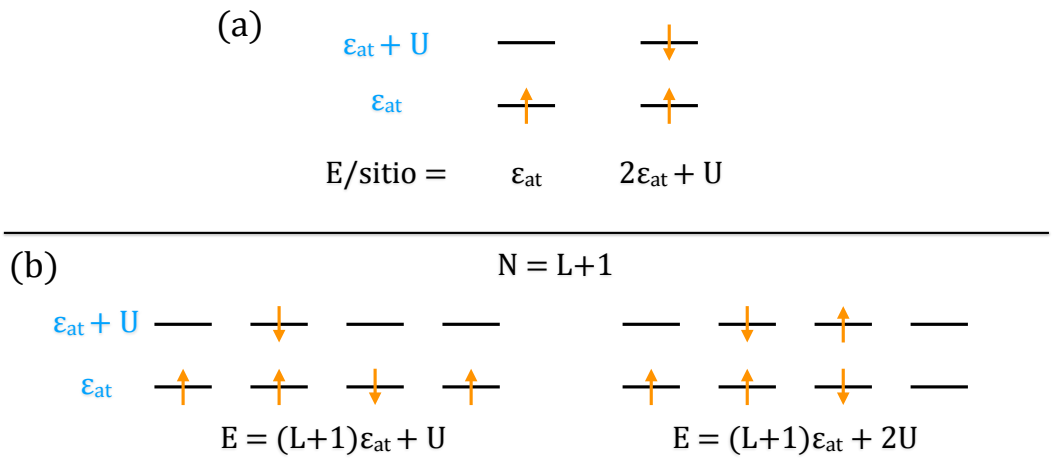

Fig. 2.4. (a) Espectro de energía de un sitio, para el límite atómico del modelo de Hubbard. Se indican los niveles de energía y la energía total del sitio para ocupaciones de 1 y 2 electrones. (b) Esquema de ocupación de un sistema de L sitios (con $L = 4$) y $N = L + 1$ electrones. A la izquierda se muestra una configuración del estado basal (degenerado), mientras que el esquema de la derecha corresponde a una configuración del primer estado excitado (también degenerado).

Consideremos un número de electrones $N < L$. En el estado base, cada electrón ocupa un sitio de la red y no hay sitios doblemente ocupados, por lo que su

energía es $N\varepsilon_{at}$. Este estado se encuentra altamente degenerado dado que hay C_N^L maneras de distribuir los sitios ocupados, y además, como cada electrón puede tener espín $\uparrow$ o $\downarrow$, la degenerancia es de $C_N^L 2^N$. El primer estado excitado, también degenerado, consiste en todas las configuraciones que tienen un sitio doblemente ocupado, y su energía es de $N\varepsilon_{at} + U$. A medida que aumenta la cantidad de sitios doblemente ocupados se encuentran estados excitados con energías separadas por U.

Para $N \geq L$ el esquema de niveles de energía separados por U se repite. Si $N = L$, en el estado base cada sitio es ocupado por un electrón y su energía es $L\varepsilon_{at}$, mientras que para el primer estado excitado se tiene un sitio doblemente ocupado, lo que resulta en una energía $L\varepsilon_{at}+U$. Para $N = L+1$ (ver Figura 2.4b) la energía basal es $(L+1)\varepsilon_{at} + U$ dado que debe haber un sitio doblemente ocupado, y el siguiente estado de energía $(L+1)\varepsilon_{at} + 2U$ tiene dos sitios doblemente ocupados. De esto podemos notar que siempre la diferencia en energía entre el primer estado excitado y el estado base es igual a U (con la excepción de $N = 2L$ donde hay un único estado admisible en el cual todos los sitios están doblemente ocupados).

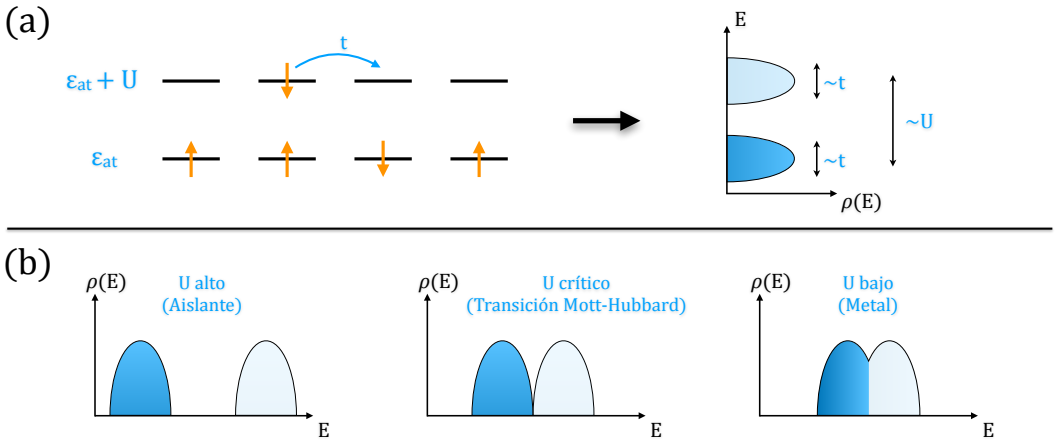

Fig. 2.5. (a) Formación de sub-bandas de Hubbard luego de la incorporación de un *hopping* t finito. El ancho de las bandas es proporcional a t y su separación es de $\sim U$. (b) Las sub-bandas de Hubbard se acercan a medida que U decrece, pasando por un valor crítico donde ocurre la transición Mott-Hubbard.

Al incorporar un *hopping* t finito pero manteniéndose en el régimen $t << U$, los electrones podrán moverse entre sitios vecinos. Esto remueve la degenerancia tanto del estado base como de los estados excitados, generando bandas tipo *tight-binding* de un ancho de orden t y centradas en energías 0 y U (relativo a la energía

base), como se indica en la Figura 2.5a. Estas bandas son conocidas como sub-bandas de Hubbard y son un efecto de la correlación electrónica inducida por la interacción de Coulomb, que teorías de electrones independientes no son capaces de reproducir. Su comportamiento difiere al de las bandas usuales en el sentido de que cada sub-banda de Hubbard solo puede albergar hasta L electrones, mientras que las bandas usuales pueden ser ocupadas por $2L$ electrones. Cuando hay un electrón por sitio ($N = L$), la primera sub-banda se encuentra llena y el sistema es aislante, sin embargo al disminuir U/t las bandas comienzan a acercarse. Para un valor crítico de U la interacción de Coulomb ya no es suficiente para evitar que los electrones se muevan; ambas bandas entran en contacto (ver Figura 2.5b) y ocurre la transición de Mott-Hubbard – una transición metal-aislante – convirtiendo al sistema en un metal [65].

Variedad de cálculos basados en DFT usualmente fallan al describir los aislantes de Mott al no lograr capturar los efectos de localización y correlación electrónica, por lo que además no reproducen correctamente las estructuras cristalinas, momentos magnéticos, espectros vibracionales e incluso llegan a predecir comportamientos metálicos cuando el sistema es en realidad aislante [67]. Estos son algunos de los problemas que intentan solucionar los métodos DFT+U.

2.1.6.2. DFT+U

Para describir estados electrónicos altamente correlacionados en DFT, se puede considerar la incorporación de un término de Hubbard que corrige el funcional de energía de la siguiente forma

$$E_{DFT+U}[n] = E_{DFT}[n] + E_{Hub}[\{n^{I\sigma}_{mm'}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \tag{2.70}$$

$E_{DFT}[n]$ es el funcional de energía total y puede referirse tanto a la aproximación LDA como a GGA. $E_{Hub}[\{n^{I\sigma}_{mm'}\}]$ contiene el término de Hubbard (ecuación 2.65) que modela sólo ciertos estados electrónicos (típicamente orbitales d o f como se mencionó previamente) y $E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}]$ es la energía de doble conteo (dc) que debe sustraerse para evitar considerar dos veces la energía de los electrones tratados por E_{Hub}, los cuales ya se encontraban contenidos en el término E_{DFT}.

La elección al modelar la energía de dc no es única, siendo las aproximaciones *alrededor del campo medio* (*around mean-field*, AMF) y de *límite completamente localizado* (*fully localized limit*, FLL). En la aproximación AMF se asume que la ocupación de los orbitales (a tratar como correlacionados) es uniforme y se penalizan ocupaciones que difieran del valor medio. Por tanto, AMF es más adecuada para el estudio de sistemas con una distribución electrónica cuasi-homogénea entre los estados correlacionados. Por otro lado el enfoque FLL favorece ocupaciones enteras (de 0 o 1) de cada orbital, por lo que describe de mejor manera las propiedades de sistemas con electrones localizados en orbitales específicos. Esta última aproximación es la más utilizada debido a su capacidad para capturar fenómenos propios de sistemas altamente correlacionados, como por ejemplo la localización de Mott, y aumentar el ancho de los band-gap en semiconductores [121, 122].

En el marco de la aproximación FLL, el funcional de energía viene dado por

$$E_{DFT+U}[n] = E_{DFT}[n] + \sum_I \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_m^{I\sigma} n_{m'}^{I\sigma'} - \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \right] \tag{2.71}$$

donde $n_m^{I\sigma} = n_{mm}^{I\sigma}$ es el número de ocupación del orbital localizado en el sitio I, identificado por el spin σ e indice de estado m (por ejemplo, m puede recorrer los cinco orbitales $3d$ o los siete $4f$) y $n^I = \sum_{m,\sigma} n_m^{I\sigma}$. La matriz de ocupación $n_{mm'}^{I\sigma}$ se calcula mediante la proyección de los orbitales de Kohn-Sham $\psi_{k,v}^{\sigma}$ (etiquetados por punto en el espacio k e índice de banda v) sobre los orbitales atómicos localizados ϕ_m^I,

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,v} f_{k,v}^{\sigma} \left\langle \psi_{k,v}^{\sigma} \middle| \phi_{m'}^{I} \right\rangle \left\langle \phi_{m}^{I} \middle| \psi_{k,v}^{\sigma} \right\rangle \tag{2.72}$$

en donde $f_{k,v}^{\sigma}$ es la ocupación de los estados de Kohn-Sham determinada por la distribución de Fermi-Dirac.

La corrección dada por la ecuación 2.71 representa una versión simplificada del funcional de Hubbard, ya que las interacciones de intercambio y elementos no-diagonales de la matrices de ocupación $n_{mm'}^{I\sigma}$ son ingorados [121]. El primer término dentro del paréntesis de esta ecuación representa la interacción entre electrones de diferentes orbitales del mismo átomo, excluyendo la autointeracción de un electrón con si mismo (cuando $m, \sigma = m', \sigma'$), mientras que el segundo término corresponde a la energía de doble conteo.

Así como el espectro energético en el modelo de Hubbard depende de la ocupación del sitio, la contribución de la corrección de Hubbard al potencial efectivo es dependiente de la ocupación de los orbitales localizados,

$$v^{\sigma}_{tot} = v^{\sigma}_{DFT} + \sum_{I,m} U^I \left(\frac{1}{2} - n^{I\sigma}_m\right) \left|\phi^I_m\right\rangle \left\langle\phi^I_m\right| \tag{2.73}$$

este potencial es repulsivo cuando $n^{I,\sigma}_m < 1/2$, desalentando ocupaciones fraccionales de los orbitales localizados y favoreciendo la localización de electrones en estados atómicos específicos ($n^{I,\sigma}_m \to 1$) mientras penaliza la ocupación de otros ($n^{I,\sigma}_m \to 0$) [121]. El potencial separa los orbitales ocupados y desocupados por una energía de $\sim U$, lo cual favorece la estabilización de un estado base aislante.

La formulación anterior no es invariante respecto a rotaciones unitarias de la base de orbitales atómicos utilizada, por lo que los resultados obtenidos derivados de ésta presentan una dependencia de la transformación unitaria específica.

El método desarrollado por Liechtenstein et al.[123] corresponde a una formulación más completa que la corrección dada por la ecuación 2.71, dado que considera interacciones de intercambio, elementos no-diagonales de las matrices de ocupación, y es invariante bajo transformaciones unitarias. Los términos E_{Hub} y E_{dc} se escriben como

$$\begin{aligned} E_{Hub} =& \frac{1}{2} \sum_{\{m\}\,\sigma,I} \Big\{ \langle m, m''| V_{ee} |m', m'''\rangle \, n^{I,\sigma}_{mm'} n^{I,-\sigma}_{m''m'''} \\ &+ \left(\langle m, m''| V_{ee} |m', m'''\rangle - \langle m, m''| V_{ee} |m''', m'\rangle\right) n^{I,\sigma}_{mm'} n^{I,\sigma}_{m''m'''} \Big\} \end{aligned} \tag{2.74}$$

$$E_{dc} = \sum_I \left\{ \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) - \frac{J^I}{2} \left[n^{I\uparrow}(n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow}(n^{I\downarrow} - 1) \right] \right\} \tag{2.75}$$

donde las integrales de V_{ee} corresponden a las interacciones de Coulomb sobre la base de orbitales localizados

$$\langle m, m''| V_{ee} |m', m'''\rangle = \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \phi^*_m(\boldsymbol{r}) \phi_{m'}(\boldsymbol{r}) \frac{e^2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \phi^*_{m''}(\boldsymbol{r}') \phi_{m'''}(\boldsymbol{r}') \tag{2.76}$$

las cuales pueden escribirse en términos de integrales de Slater F^0, F^2, F^4 y F^6. En la práctica estas integrales F^k son expresadas en términos de los parámetros efectivos U y J. Usualmente U y J son escogidos y ajustados en base a una

comparación de los valores calculados de ciertos párametros del sistema, como por ejemplo el momento magnético, band gap, o parámetros estructurales, con resultados conocidos experimentalmente.

En esta tesis hemos utilizado la variante desarrollada por Dudarev et al. [124], la cual puede considerarse como una simplificación de la formulación de Liechtenstein. En este caso se asume que las integrales de Coulomb son similares independiente de los orbitales involucrados, es decir que las interacciones de Coulomb son esféricamente promediadas, por lo que $U = \langle m, m' | \, V_{ee} \, | m, m' \rangle$ para cualquier par m, m' y las integrales de intercambio $J = \langle m, m' | \, V_{ee} \, | m', m \rangle$ para $m \neq m'$. Bajo esta consideración las energía de Hubbard y doble conteo son expresadas como

$$E_{Hub} = \sum_I \left\{ \frac{U^I}{2} \sum_{\sigma,m,m'} n_m^{I,\sigma} n_{m'}^{I,-\sigma} + \frac{U^I - J^I}{2} \sum_{\sigma,m\neq m'} n_m^{I,\sigma} n_{m'}^{I,\sigma} \right\} \tag{2.77}$$

$$E_{dc} = \sum_I \left\{ \frac{U^I}{2} \sum_{\sigma} n^{I,\sigma} n^{I,-\sigma} + \frac{U^I - J^I}{2} \sum_{\sigma} n^{I,\sigma} \left(n^{I,\sigma} - 1 \right) \right\} \tag{2.78}$$

A diferencia del esquema de Liechtenstein, el funcional de energía de Dudarev depende sólo de la diferencia entre U y J, que usualmente se simplifica como $U_{eff} = U - J$, y no del valor individual de cada parámetro

$$E_{DFT+U}[n] = E_{DFT}[n] + \sum_I \frac{U^I - J^I}{2} \sum_{\sigma,m} \left[n_m^{I,\sigma} - (n_m^{I,\sigma})^2 \right] \tag{2.79}$$

esto se puede expresar en forma invariante respecto a transformaciones unitarias de los orbitales

$$E_{DFT+U}[n] = E_{DFT}[n] + \sum_{I,\sigma} \frac{U^I - J^I}{2} \mathrm{Tr} \left[\mathbf{n}^{I\sigma} (1 - \mathbf{n}^{I\sigma}) \right] \tag{2.80}$$

El funcional de Dudarev es la variante de la corrección de Coulomb más utilizada dada su simplicidad al depender de un sólo parámetro U_{eff}, el bajo costo computacional que esta requiere y la sustancial mejora en la descripción de sistemas altamente correlacionados. Cabe mencionar que el parámetro de Hubbard debe ser determinado para cada sistema y cada ión que contenga electrones correlacionados, siendo en general ligeramente distinto para el mismo átomo en diferentes entornos. La dependencia de las propiedades calculadas con U_{eff} hace que este método no sea considerado completamente *ab-initio*. Existen métodos

para calcular U_{eff} basados en respuesta lineal [121] que previenen este problema, sin embargo estos no serán abordados en esta tesis. Para determinar los valores de U_{eff} a utilizar en esta tesis, nos hemos basado en el método semi-empírico mencionado anteriormente, contrastando una serie de cálculos DFT+U con la literatura, tanto teórica como experimental, disponible para nuestro sistema, como será detallado en el Capítulo 3.

2.2. Teoría Moderna de la Polarización

La *Teoría Moderna de la Polarización* representa un cambio paradigmático en como es comprendida la polarización eléctrica en un sólido cristalino, enfocándose en el cambio de la polarización a medida que el cristal es modificado. Sus principales resultados muestran que para obtener la polarización eléctrica no es suficiente con conocer la densidad de carga del sistema, como ha sido considerado tradicionalmente, sino que debe incorporarse información cuántica que se encuentra contenida en las fases de las funciones de onda.

En las siguientes secciones se expondrán antecedentes necesarios para entender los fundamentos de la teoría moderna, para luego en la sección 2.2.4 presentar el formalismo de dicha teoría. Un tratamiento más detallado puede ser encontrado en las referencias *Berry Phases in Electronic Structure Theory* de D. Vanderbilt [125], *Physics of Ferroelectrics* de K. Rabe, C. Ahn y J-M Triscone [81], y *A beginner's guide to the modern theory of polarization* de N. Spaldin [126], así como en los trabajos originales de R. Resta, D. Vanderbilt y King-Smith [127-130], quienes desarrollaron la teoría en la decada de 1990.

2.2.1. Por qué la *Teoría Moderna* es necesaria

La polarización eléctrica macroscópica $\boldsymbol{P}$ es la cantidad central en el estudio de materiales dieléctricos y ferroeléctricos; ésta expresa el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen. En sistemas moleculares, el momento dipolar eléctrico $\boldsymbol{d}$ para un conjunto de cargas puntuales eZ_i (con e la carga eléctrica elemental) con coordenadas $\boldsymbol{\tau}_i$, está dado por

$$\boldsymbol{d} = e\sum_i Z_i \boldsymbol{\tau}_i \tag{2.81}$$

mientras que para una distribución de carga continua $\rho(\boldsymbol{r})$ la expresión correspondiente es

$$\boldsymbol{d} = \int \boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2.82}$$

Una serie de complicaciones surgen al intentar aplicar estas definiciones a sistemas periódicos. En la mayoria de libros clásicos de electromagnetismo, la discusión respecto a la polarización eléctrica de los materiales se basa en el modelo de Clausius-Mossotti (CM) [81]. En dicho modelo se considera que

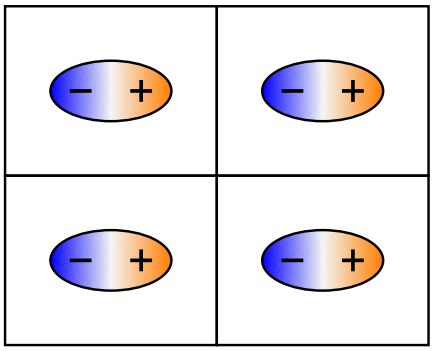

Fig. 2.6. Esquema de la distribución de carga de un cristal de acuerdo al modelo de Clausius-Mossotti [81].

el material puede ser descompuesto en un conjunto de unidades polarizadas, cada una portando un momento dipolar eléctrico, como se muestra en la Figura 2.6. No obstante en materiales reales el modelo de CM no es en general aplicable, dado que los electrones se encuentran distribuidos de manera continua sobre la celda unitaria por lo que no es posible definir unidades polarizadas.

Una posibilidad para obtener la polarización $\boldsymbol{P}$ en un sistema periódico es calcular el momento dipolar eléctrico en una celda unitaria, mediante la ecuación 2.82, y dividir por su volumen,

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{2.83}$$

donde V_{cell} es el volumen de la celda unitaria. Sin embargo, como se muestra en el modelo de la Figura 2.7, el valor de $\boldsymbol{P}$ dependerá de como sea elegida la celda unitaria. Para la celda de Figura 2.7a, utilizando la ecuación 2.83, se tiene que $P_x = 0$, mientras que para las celdas de las Figuras 2.7b y 2.7c se encuentra que $P_x > 0$ y $P_x < 0$ respectivamente. Esto es una concecuencia de que el producto $\boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r})$ no preserva la periodicidad de la celda. Claramente esta definición no es adecuada para representar una propiedad de bulto como es la polarización eléctrica, dado que su valor no debiese depender de cómo es elegida la celda unitaria.

Otro problema surge al consider el límite iónico de un cristal, en el que todas las cargas son aproximadas como cargas puntuales. Podemos extender el momento dipolar de la ecuación 2.81 para calcular la polarización eléctrica del sistema periódico de acuerdo a

$$\boldsymbol{P} = \frac{e}{V_{cell}} \sum_i Z_i \boldsymbol{\tau_i} \tag{2.84}$$

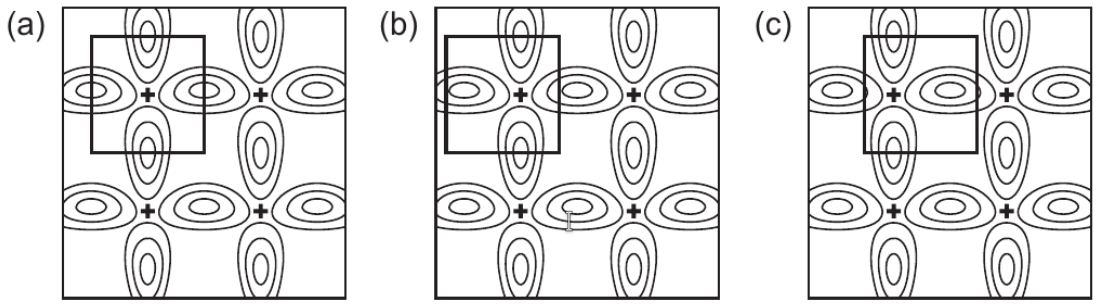

Fig. 2.7. Esquema de la distribución de carga de un cristal. La densidad electrónica (negativa) es representada por líneas de contorno, mientras que los símbolos "+" indican la posición de las cargas iónicas (positivas) de los núcleos atómicos. Se indican distintas elecciones de la celda unitaria. Figuras adaptada de [125], permiso solicitado y pendiente.

Bajo esta definición, nuevamente nos encontramos con una indeterminación en el valor de $\boldsymbol{P}$ asociada a la elección de la celda unitaria. La Figura 2.8 muestra dos de las celdas unitarias posibles para una cadena unidimensional con cargas positivas ($Z_1 = 1$) y negativas ($Z_2 = -1$) alternadas separadas a una distancia $a/2$. En el caso de la celda de la izquierda, tomando como origen el lado izquierdo de la celda, la base atómica corresponde a $\boldsymbol{\tau}_1 = a/4\hat{\boldsymbol{x}}$ y $\boldsymbol{\tau}_2 = 3a/4\hat{\boldsymbol{x}}$ para los átomos positivo y negativo respectivamente, y en consecuencia su polarización (calculada según 2.84 y reemplazando V_{cell} por el largo a de la celda) es $-e/2\hat{\boldsymbol{x}}$. En la celda de la derecha se tiene que $\boldsymbol{\tau}_1 = 3a/4\hat{\boldsymbol{x}}$ y $\boldsymbol{\tau}_2 = a/4\hat{\boldsymbol{x}}$, por lo que ahora la polarización es de $e/2\hat{\boldsymbol{x}}$. Es más, la polarización puede tomar una colección de valores $\{..., \frac{-3e}{2}, \frac{-e}{2}, \frac{e}{2}, \frac{3e}{2}, ...\}$, dependiendo de como sea elegida la base atómica. Por ejemplo, para la celda de la izquierda se podría tener $\boldsymbol{\tau}_1 = a/4\hat{\boldsymbol{x}}$ y $\boldsymbol{\tau}_2 = 3a/4\hat{\boldsymbol{x}} + a\hat{\boldsymbol{x}}$ o $\boldsymbol{\tau}_2 = 3a/4\hat{\boldsymbol{x}} + 2a\hat{\boldsymbol{x}}$ lo cual entregaría polarizaciones de $-3e/2\hat{\boldsymbol{x}}$ y $-5e/2\hat{\boldsymbol{x}}$ respectivamente.

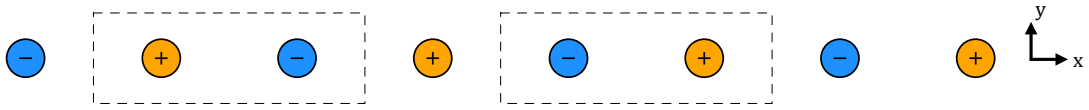

Fig. 2.8. Cadena unidimensional de cargas puntuales positivas (naranjo) y negativas (azul) de igual magnitud, dispuestas de manera alternada. Con linea punteada se indican dos posibles elecciones de la celda unitaria.

Como veremos en la sección 2.2.4, en el contexto de la *Teoría Moderna de la Polarización* la separación entre los valores de $\boldsymbol{P}$ se conoce como el *cuanto de polarización* $\boldsymbol{P}_q$. En el ejemplo anterior el cuanto es $e\hat{\boldsymbol{x}}$, sin embargo, de

manera general puede escribirse $\boldsymbol{P}_q = e\boldsymbol{R}/V_{cell}$ donde $\boldsymbol{R}$ es un vector de la red.

La conciliación de esta aparente contradicción entre los valores de la polarización es uno de los principales resultados de la teoría moderna. En dicha teoría se comprende la polarización como una cantidad multivaluada, cuyos valores forman una red (o *lattice*) de puntos igualmente válidos separados el cuanto $\boldsymbol{P}_q$. En el contexto de la teoría moderna, se dice que la polarización está definida sólo "módulo" el cuanto $\boldsymbol{P}_q$.

Hemos discutido la indeterminación de $\boldsymbol{P}$ para sistemas de cargas puntuales, no obstante la *Teoría Moderna de la Polarización* demuestra desde principios mecánico-cuánticos que la multivaluación es una propiedad intrínseca de la polarización eléctrica en sistemas periódicos. Este resultado, por lo tanto, también es válido para modelos como el de la Figura 2.7, en los que la carga electrónica está distribuida de manera continua sobre el cristal. De hecho, como se detallará más adelante, es posible representar la densidad electrónica mediante centros de carga localizados utilizando el formalismo de las funciones de Wannier, entregando una relación directa entre los sistemas de cargas discretas y los que presentan una distribución continua.

Una última observación que dió pie al desarrollo de la teoría moderna es el hecho que en los experimentos nunca se obtienen valores absolutos o estáticos de $\boldsymbol{P}$, sino que todos los observables asociados a la polarización eléctrica son calculados como diferencias o derivadas de ésta respecto a algún parámetro. Por ejemplo, el coeficiente piroeléctrico y el tensor piezoeléctrico se definen como derivadas de $\boldsymbol{P}$ respecto a la temperatura y *strain*, respectivamente, mientras que la polarización espontánea de los ferroeléctricos se obtiene de la diferencia de $\boldsymbol{P}$ entre dos estados de polarización opuesta [81]. La teoría moderna demuestra que a pesar de que la polarización posea esta indeterminación asociada al *cuanto de polarización*, las diferencias de polarización entre dos estados o estructuras cercanas si están bien definidas y pasan a ser la cantidad central de la teoría, en lugar de una polarización estática.

2.2.2. Medición de la polarización ferroeléctrica

Los materiales ferroeléctricos son caracterizados por ciclos de histéresis $P - E$. La técnica más básica para generar ciclos de histéresis y medir la polarización

eléctrica se basa en el circuito Sawyer-Tower [131]. En este circuito un voltaje variable (V_i) es aplicado a la muestra ferroeléctrica ubicada entre electrodos, la cual a la vez se conecta en serie a un capacitor de referencia (ver esquema en Figura 2.9a).

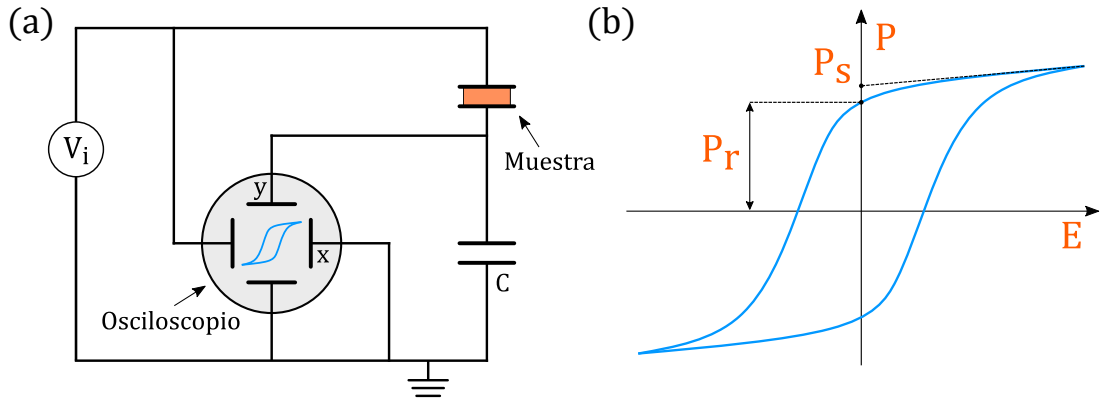

Fig. 2.9. (a) Esquema del circuito Sawyer-Tower utilizado para curvas de histéresis $P-E$. (b) Ciclo de histéresis $P-E$ típico de un material ferroeléctrico, donde se indica la polarización espontánea (P_s) y polarización de remanencia (P_r).

En el eje y de un osciloscopio se muestra el voltaje V_C sobre el capacitor, el cual cumple la relación $Q_C = C \times V_C$ donde Q_C es la carga y C su capacitancia. En la superficie de la muestra se acumula una carga Q_m debido a la polarización P del material de acuerdo a $Q_m = P \times A$, donde A es el área transversal. Esta carga superficial es apantallada por electrones o huecos en los electrodos. Debido a la conexión en serie con el capacitor se cumple que $Q_m = Q_C$, por lo que basta con conocer el voltaje en el capacitor (V_C) para determinar la polarización eléctrica, calculada como

$$P = C \times V_C/A \tag{2.85}$$

De esa manera el eje y del osciloscopio muestra una cantidad proporcional a la polarización. El capacitor de referencia debe tener una capacitancia mucho mayor a la capacitancia de la muestra, tal que el voltaje sobre el capacitor sea despreciable en comparación al voltaje V_m sobre la muestra (es decir $V_m >> V_C$). El eje x del osciloscopio indica el voltaje aplicado V_i, el cual es aproximadamente igual a V_m. El campo eléctrico E aplicado al material se calcula como $E = V_m/d$, donde d es el grosor de la muestra, por lo que el eje x representa el campo eléctrico aplicado.y se calcula como $E = V_m/d$, donde d es el grosor de la muestra. La curva mostrada en el osciloscopio permite obtener las curvas de

histéresis de histéresis $P - E$ de los materiales ferroeléctricos, como la que se muestra en la Figura 2.9b.

La polarización espontánea (P_s) de un material es definida como la polarización eléctrica en la ausencia de un campo eléctrico aplicado. En la práctica el material no retiene completamente la polarización al remover el campo eléctrico por lo que la polarización de remanencia (P_r) suele ser menor a P_s (ver Figura 2.9b). La polarización de saturación, alcanzada al logran alinear todos los dominios ferroeléctricos al campo eléctrico, sigue aumentando al incrementar el campo eléctrico debido a las distorsiones cristalinas inducidas [132], por lo que la polarización espontánea debe ser estimada extrapolando la región de saturación a su valor en $E = 0$ [81].

2.2.3. Teoría de la fase de Berry

Uno de los ingredientes fundamentales en la formulación de la *Teoría Moderna de la Polarización* es el concepto de la fase de Berry. En esta sección se introducirán algunos de los conceptos básicos asociados a la fase de Berry que están involucrados en el formalismo de la *Teoría Moderna*.

La fase de Berry ha encontrado aplicación en diversas áreas de la física, tales como la física de partículas y altas energías, gravitación, cosmología, óptica, computación cuántica y materia condensada, entre otras áreas [133]. En el campo de la física de materia condensada, la fase de Berry es fundamental para la descripción de las propiedades topológicas de los materiales [134], así como en el desarrollo de teorías modernas para la polarización eléctrica y la magnetización orbital [135, 136], además de encontrarse intimamente relacionada con otros fenómenos como, por ejemplo, el efecto Hall cuántico [133, 137] o el tunelamiento de la magnetización [138, 139].

La fase de Berry, también conocida como fase geométrica, es una propiedad de los sistemas cuánticos cuyo Hamiltoniano varía de acuerdo a un conjunto de parámetros que cambian lentamente en el tiempo. Estos parámetros pueden representar, por ejemplo, posiciones atómicas en un sistema molecular o algún campo externo aplicado. La fase de Berry es la fase acumulada por el estado cuántico a medida que el sistema evoluciona a lo largo de un circuito cerrado en el espacio de parámetros. Esta propiedad puede interpretarse en analogía al transporte paralelo de un vector sobre una superficie curvada, como el que se

muestra en la Figura 2.10; una vez el vector es transportado por el ciclo cerrado $A \to B \to C \to A$, el vector experimenta una rotación, terminando en un estado distinto a su estado inicial [133]. En el caso de sistemas cuánticos, es la función de onda del sistema la que adquiere esta fase luego de una evolución cíclica de los parámetros del Hamiltoniano.

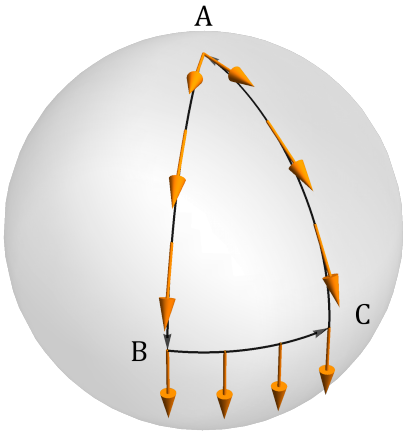

Fig. 2.10. Transporte paralelo de un vector sobre una esfera. El vector se encuentra inicialmente en el punto A y es transportado por el camino cerrado $A \to B \to C \to A$, volviendo al punto A.

Un cambio lento de los parámetros, en este contexto, quiere decir que el Hamiltoniano varía lo suficientemente lento de manera tal que si el sistema se encontrara inicialmente en un autoestado n, en un instante posterior el sistema permanecerá en el mismo autoestado n correspondiente al Hamiltoniano instantáneo [140]. Esta condición es conocida como la *aproximación adiabática*. Cuantitativamente, la aproximación adiabática es válida cuando la tasa de variación de los parámetros es lenta comparada con $\Delta E/\hbar$, donde ΔE es una separación típica entre los niveles de energía [125].

Consideremos un sistema cuyo Hamiltoniano $H(\lambda)$ varía gradualmente de tal manera que la *aproximación adiabática* es válida, y cuya evolución temporal está parametrizada por el parámetro $\lambda = \lambda(t)$. Los autoestados de este Hamiltoniano son soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H(\lambda)\,|n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)\,|n(\lambda)\rangle \tag{2.86}$$

correspondientes al valor de λ dado para un instante de tiempo, por lo que tanto los autoestados $|n(\lambda)\rangle$ como energías $E_n(\lambda)$ son funciones del tiempo.

La evolución temporal de un autoestado n, determinada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, está dada por

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\phi_n(t)}e^{-i\gamma_n(t)}\,|n(t)\rangle \tag{2.87}$$

donde $|n(t)\rangle$ es la solución de 2.86 evaluada en $\lambda = \lambda(t)$, es decir $|n(\lambda(t))\rangle$. La fase total que adquiere en el tiempo se compone de dos factores. El primer factor es la *fase dinámica* $\gamma_n(t)$, definida por

$$\gamma_n(t) = \frac{1}{\hbar}\int_0^t E_n(t')dt' \tag{2.88}$$

y corresponde a la generalización de la fase $-iE_nt/\hbar$ adquirida en el caso de un Hamiltoniano que no cambia en el tiempo. El segundo factor es llamado *fase geométrica* o *fase de Berry* $\phi_n(t)$,

$$\phi_n(t) = \int_0^t A_n(t')dt' \tag{2.89}$$

en donde $A_n(t)$ es la *conexión de Berry* en el tiempo

$$A_n(t) = \langle n(t)|i\partial_t n(t)\rangle \tag{2.90}$$

Es posible definir la conexión de Berry en el espacio de parámetros

$$A_n(\lambda) = \langle n(\lambda)|i\partial_\lambda n(\lambda)\rangle \tag{2.91}$$

que, siguiendo la regla de la cadena, cumple con $A_n(t) = \dot{\lambda}A_n(\lambda)$. Con esta definición la fase de Berry se puede reescribir como

$$\phi_n(t) = \int_{\lambda(0)}^{\lambda(t)} A_n(\lambda)d\lambda \tag{2.92}$$

Este resultado muestra que la fase de Berry depende solo del camino recorrido en el espacio de parámetros (λ puede describir un camino en un espacio de parámetros multi-dimensional, en cuyo caso existen múltiples caminos que conectan el λ inicial con el final), y es independiente de la rapidez con la que el camino es recorrido, en contraste con la fase dinámica que depende directamente del tiempo transcurrido.

Para la sección 2.2.4.1, en la cual se obtendrá una expresión para la densidad de corriente generada durante un proceso adiabático, será necesaria una corrección

de la función de onda. Expandiendo la fución de onda de 2.87 a primer orden en $\dot{\lambda}$ (en el régimen adiabático $\lambda(t)$ varía lentamente con t por lo que $\dot{\lambda}$ es pequeño), se tiene

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\phi_n(t)}e^{-i\gamma_n(t)}\left(|n(t)\rangle + \dot{\lambda}\,|\delta n(t)\rangle\right) \tag{2.93}$$

La corrección $|\delta n(t)\rangle$ del estado $|n\rangle$ se obtiene al insertar esta última expresión en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, encontrando que está dada por una suma sobre todos los otros autoestados $|m(\lambda)\rangle$ para el mismo λ (se omite la dependencia en λ para mayor claridad)

$$|\delta n(t)\rangle = -i\hbar \sum_{m\neq n} \frac{\langle m|\partial_\lambda n\rangle}{E_n - E_m}\,|m\rangle \tag{2.94}$$

2.2.3.1. Curvatura de Berry

En un espacio de parámetros bidimensional descrito por $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_x, \lambda_y)$, la conexión de Berry es un vector $\boldsymbol{A} = (A_x, A_y)$ cuyas componentes son

$$A_\mu = \langle n|i\partial_\mu n\rangle \tag{2.95}$$

donde $\partial_\mu = \partial/\partial\lambda_\mu$ con $\mu = \{x, y\}$, y los estados $|n\rangle$ son funciones implícitas de $\boldsymbol{\lambda}$, es decir $|n\rangle = |n(\boldsymbol{\lambda})\rangle$. En este caso la fase de Berry se vuelve una integral de linea sobre el camino en el espacio de parámetros, desde un punto inicial ($\boldsymbol{\lambda}_i$) a uno final ($\boldsymbol{\lambda}_f$),

$$\phi = \int_{\boldsymbol{\lambda}_i}^{\boldsymbol{\lambda}_f} \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{\lambda} \tag{2.96}$$

Para un camino P cerrado, se puede reescribir la fase de Berry mediante el teorema de Stokes como una integral sobre la superficie S encerrada por P,

$$\phi = \oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{\lambda} = \int_S \Omega(\boldsymbol{\lambda})dS \tag{2.97}$$

donde $\Omega(\boldsymbol{\lambda})$ es la *curvatura de Berry* definida como

$$\Omega(\boldsymbol{\lambda}) = \partial_x A_y - \partial_y A_x = -2\mathrm{Im}\,\langle\partial_x n|\partial_y n\rangle \tag{2.98}$$

Para un espacio de parámetros N-dimensional $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, ..., \lambda_N)$, la conexión de Berry es un vector de dimensión N, y la curvatura de Berry se puede generalizar definiendo

$$\Omega_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu = -2\mathrm{Im}\,\langle\partial_\mu n|\partial_\nu n\rangle \tag{2.99}$$

En la siguiente sección (2.2.4), al desarrollar las expresiones utilizadas para calcular la porlarización eléctrica de sistemas cristalinos, nos encontraremos con curvaturas y conexiones de Berry multidimensionales de este tipo. En ese caso, el espacio de parámetros $\boldsymbol{\lambda}$ está compuesto por los vectores $\boldsymbol{k}$ de la primera zona de Brillouin, y los estados cuánticos corresponden a estados descritos por las funciones periódicas de Bloch $|u_{\boldsymbol{k}n}\rangle = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,|\psi_{\boldsymbol{k}n}\rangle$ (donde $|\psi_{\boldsymbol{k}n}\rangle$ son las funciones de onda de Bloch, que son soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico) asociadas a cada banda electrónica n [125].

2.2.4. Teoría Moderna de la Polarización

Los problemas que surgen al intentar definir la polarización eléctrica $\boldsymbol{P}$ de un sólido cristalino en términos de la densidad de carga $\rho(\boldsymbol{r})$, como fue explorado en la sección 2.2.1, son un reflejo del hecho que la información contenida en la densidad de carga $\rho(\boldsymbol{r})$ es insuficiente para la definición de $\boldsymbol{P}$. En la *Teoría Moderna de la Polarización*, como veremos más abajo, la polarización eléctrica es expresada en términos de la Fase de Berry de las funciones de Bloch, motivo por el cual esta teoría también se conoce como la *Teoría de Polarización de la Fase de Berry*.

El punto de partida para el desarrollo de esta teoría es la relación fundamental que existe entre la polarización eléctrica $\boldsymbol{P}$ y la densidad de corriente de carga macroscópica $\boldsymbol{J}$ (definida como el promedio de la densidad de corriente microscópica sobre la celda unitaria). Esta relación, expresada como

$$\boldsymbol{J} = \frac{d\boldsymbol{P}}{dt} \tag{2.100}$$

describe el flujo de carga al interior del cristal, inducido por algún proceso que ocasione un cambio en $\boldsymbol{P}$. Considerando un proceso adiabático en el que el hamiltoniano $H(\lambda)$ evoluciona en el tiempo, y cuya evolución está parametrizada por una función $\lambda(t)$ que varía lentamente en el tiempo, podemos reescribir la ecuación 2.100 como

$$\boldsymbol{J} = \frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{P}}{d\lambda}\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda}\partial_\lambda \boldsymbol{P} \tag{2.101}$$

donde $\dot{\lambda} = d\lambda/dt$ y $\partial_\lambda = d/d\lambda$ denota una derivada respecto a λ. El parámetro λ puede representar, por ejemplo, la aplicación de un campo externo o el

desplazamiento de una subred de átomos del cristal. En el caso del cálculo de la polarización espontánea en un ferroeléctrico, λ parametriza una distorsión estructural que transforma un cristal centrosimétrico (*no-polar*) a un estado polarizado (*polar*) estructuralmente cercano. La integración de esta ecuación permite calcular el cambio en la polarización entre un estado inicial $\lambda_i = \lambda(t_i)$ y uno final $\lambda_f = \lambda(t_f)$

$$\boldsymbol{P}_f - \boldsymbol{P}_i = \int_{t_i}^{t_f} \boldsymbol{J} dt = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} (\partial_\lambda \boldsymbol{P})\, d\lambda \tag{2.102}$$

Antes de encontrar una expresión de $\boldsymbol{P}$ para un sistema cristalino arbitrario, como por ejemplo para los estados iniciales y finales de la ecuación 2.102, nos enfocaremos en derivar una ecuación para el integrando $\partial_\lambda \boldsymbol{P}$. En particular, calcularemos la contribución electrónica asociada a la densidad de corriente $\boldsymbol{J}$ generada durante el proceso adiabático, dejando de lado por el momento la contribución de las cargas iónicas.

2.2.4.1. Una expresión para $\partial_\lambda \boldsymbol{P}$

En la sección 2.2.3, en el contexto del estudio de un proceso adiabático se encontró que la evolución temporal de un estado arbitrario $|\psi_n\rangle$, considerando una corrección a primer orden en $\dot{\lambda}$, está dada por las ecuaciones 2.93 y 2.94. Aplicando estos resultados para calcular el valor esperado del operador de corriente $\mathcal{J} = -e\boldsymbol{v}$ para un estado $|\psi_n\rangle$, se tiene

$$\langle \psi_n \,|\, \mathcal{J} \,|\, \psi_n \rangle = \langle n \,|\, \mathcal{J} \,|\, n \rangle + 2\dot{\lambda}\mathrm{Re}\left(\langle n \,|\, \mathcal{J} \,|\, \delta n \rangle\right) + \dot{\lambda}^2 \langle \delta n \,|\, \mathcal{J} \,|\, \delta n \rangle \tag{2.103}$$

Aquí los estados $|n\rangle$ evolucionan temporalmente mediante su dependencia con λ ($|n\rangle = |n(\lambda(t))\rangle$), mientras que $|\psi_n\rangle$ incorpora la evolución temporal de la fase (ver sección 2.2.3). El primer término $\langle n \,|\, \mathcal{J} \,|\, n \rangle = -e \langle n \,|\, \boldsymbol{v} \,|\, n \rangle$ es cero, mientras que el tercero es descartado al ser proporcional a $\dot{\lambda}^2$. Al reemplazar $|\delta n\rangle$ de la ecuación 2.94, queda

$$\begin{aligned} \langle \psi_n \,|\, \mathcal{J} \,|\, \psi_n \rangle &= 2e\hbar\dot{\lambda}\mathrm{Re}\left(i \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\partial_\lambda n\rangle}{E_n - E_m} \langle n|\boldsymbol{v}|m\rangle \right) \\ &= -2e\hbar\dot{\lambda}\mathrm{Im}\left(\sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\partial_\lambda n\rangle}{E_n - E_m} \langle n|\boldsymbol{v}|m\rangle \right) \end{aligned} \tag{2.104}$$

Podemos utilizar esta expresión en el contexto de un sólido cristalino. En este caso los estados $|n\rangle$ son reemplazados por estados de Bloch $|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$, donde las funciones periódicas de Bloch $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ satisfacen la ecuación

$$H_{\boldsymbol{k}}\,|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle = E_{n\boldsymbol{k}}\,|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.105}$$

con $H_{\boldsymbol{k}} = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} H e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$. Es importante notar que tanto $|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ como $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ son funciones implícitas de λ, dado que el hamiltoniano depende de éste parámetro. De esta manera, se tiene

$$\langle\psi_{n\boldsymbol{k}}\,|\,\mathcal{J}\,|\,\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = -2e\hbar\dot{\lambda}\mathrm{Im}\left(\sum_{m\neq n}\frac{\langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle}{E_{n\boldsymbol{k}}-E_{m\boldsymbol{k}}}\,\langle u_{n\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle\right) \tag{2.106}$$

Las sumas sobre bandas, de aquí en adelante, incluyen implicitamente una suma sobre los grados de libertad de espín. Integrando en la primera zona de Brillouin (BZ) y dividiendo por el volumen de la celda, obtenemos la contribución de una banda n a la densidad de corriente

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}_n &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\langle\psi_{n\boldsymbol{k}}\,|\,\mathcal{J}\,|\,\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle\,d^3k \\ &= -\frac{2e\hbar\dot{\lambda}}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\mathrm{Im}\left(\sum_{m\neq n}\frac{\langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle}{E_{n\boldsymbol{k}}-E_{m\boldsymbol{k}}}\,\langle u_{n\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle\right)d^3k\end{aligned} \tag{2.107}$$

Utilizando la ecuación 2.101, esto se puede escribir como

$$\partial_\lambda\boldsymbol{P}_n = -\frac{2e\hbar}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\mathrm{Im}\left(\sum_{m\neq n}\frac{\langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle}{E_{n\boldsymbol{k}}-E_{m\boldsymbol{k}}}\,\langle u_{n\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle\right)d^3k \tag{2.108}$$

La expresión 2.108 contiene una suma sobre todos las bandas electrónicas, incluyendo bandas desocupadas. Sin embargo, es posible reescribir $\partial_\lambda\boldsymbol{P}_n$ eliminando la suma sobre banda y por lo tanto suprimiendo la dependencia en bandas desocupadas. Esto último significa que, dentro del contexto de la teoría moderna, la polarización eléctrica es una propiedad del estado base del sistema. Para mostrar esto, primero derivamos la ecuación 2.105 respecto a $\boldsymbol{k}$, encontrando la relación

$$\langle u_{n\boldsymbol{k}}|(\partial_{\boldsymbol{k}}H_{\boldsymbol{k}})|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle = (E_{m\boldsymbol{k}}-E_{n\boldsymbol{k}})\,\langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}}u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.109}$$

donde $\partial_{\boldsymbol{k}} = \nabla_{\boldsymbol{k}}$. Combinando esto último con la identidad

$$\partial_{\boldsymbol{k}}H_{\boldsymbol{k}} = \hbar\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \tag{2.110}$$

la suma del integrando de la ecuación 2.108 queda expresada como

$$\sum_{m\neq n} \frac{\langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle}{E_{n\boldsymbol{k}} - E_{m\boldsymbol{k}}} \langle u_{n\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle = -\frac{1}{\hbar} \sum_{m\neq n} \langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.111}$$

Ahora, a partir de la ortogonalidad de $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$, encontramos que

$$\partial_{\boldsymbol{k}} \langle u_{n\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle = \langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{m\boldsymbol{k}}\rangle + \langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle = 0 \tag{2.112}$$

$$\rightarrow \langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{m\boldsymbol{k}}\rangle = -\langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.113}$$

De manera similar, al considerar la derivada de $\langle u_{n\boldsymbol{k}}|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ respecto a $\boldsymbol{k}$ o a λ se encuentra que cada una de estas derivadas es un número imaginario,

$$\partial_{\{\boldsymbol{k},\lambda\}} \langle u_{n\boldsymbol{k}}|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle = 2\mathrm{Re}\, \langle \partial_{\{\boldsymbol{k},\lambda\}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle = 0 \tag{2.114}$$

y por lo tanto, el producto entre $\langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ y $\langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ es un número real. Bajo esta consideración la ecuación 2.108 se simplifica a lo siguiente

$$\begin{aligned}
\partial_\lambda \boldsymbol{P}_n &= \frac{-2e}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \mathrm{Im} \left(\sum_{m\neq n} \langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{m\boldsymbol{k}}\rangle \langle u_{m\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \right) d^3k \\
&= \frac{-2e}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \mathrm{Im} \left(\langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle - \langle \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \langle u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \right) d^3k \\
&= \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \mathrm{Im} \langle \partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \, d^3k
\end{aligned} \tag{2.115}$$

2.2.4.2. Cambio de polarización en un proceso adiabático

El cambio de polarización debido a un proceso adiabático se obtiene al sumar las contribuciones $\partial_\lambda \boldsymbol{P}_n$ (ecuación 2.115) de todas las bandas ocupadas e integrar sobre λ

$$\Delta \boldsymbol{P}_{elec} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_n^{occ} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \int_{BZ} \mathrm{Im} \langle \partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \, d^3k d\lambda \tag{2.116}$$

El integrando de esta ecuación puede ser identificado con la curvatura de Berry $\Omega_{n,\lambda\boldsymbol{k}}$ en un espacio de parámetros $(\lambda, \boldsymbol{k})$, la cual también puede ser expresada en términos de las conexiones de Berry $A_n^{(\boldsymbol{k})}$ y $A_n^{(\lambda)}$

$$\Omega_{n,\lambda\boldsymbol{k}} = -2\mathrm{Im} \langle \partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \partial_\lambda A_n^{(\boldsymbol{k})} - \partial_{\boldsymbol{k}} A_n^{(\lambda)} \tag{2.117}$$

donde

$$A_n^{(\boldsymbol{k})} = i \langle u_{n\boldsymbol{k}} | \partial_{\boldsymbol{k}} u_{n\boldsymbol{k}} \rangle \tag{2.118}$$

$$A_n^{(\lambda)} = i \langle u_{n\boldsymbol{k}} | \partial_{\lambda} u_{n\boldsymbol{k}} \rangle \tag{2.119}$$

Notar que en la ecuación 2.117, para cada banda se definen realmente tres curvaturas de Berry, correspondientes a cada componente de $\boldsymbol{k}$. Con esto la integral puede ser separada en dos partes correspondientes a los términos del lado derecho de 2.117. Al integrar sobre λ la primera parte, $\partial_\lambda A_n^{(\boldsymbol{k})}$, se obtienen términos que dependen sólo de los extremos de λ,

$$\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \left(\partial_\lambda A_n^{(\boldsymbol{k})} \right) d\lambda = A_n^{(\boldsymbol{k})} \Big|_{\lambda=\lambda_i} - A_n^{(\boldsymbol{k})} \Big|_{\lambda=\lambda_f} \tag{2.120}$$

lo cual resulta en una contribución independiente de la trayectoria del proceso adiabático. La contribución de la segunda parte a $\Delta \boldsymbol{P}_{elec}$ es nula. Esto es fácil de comprobar al evaluar cada componente por separado. Por ejemplo, la componente paralela al vector de la red recíproca $\boldsymbol{b_1}$ es

$$\begin{aligned}
\int_{BZ} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \left(\partial_{k_1} A_n^{(\lambda)} \right) d\lambda d^3k &= \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \int_{k_2,k_3} \left(A_n^{(\lambda)} \Big|_{k_1=0}^{k_1=|\boldsymbol{b_1}|} \right) dk_2 dk_3 d\lambda \\
&= \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \int_{k_2,k_3} \left(i \langle u_{n\boldsymbol{k}} | \partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}} \rangle \Big|_{k_1=0}^{k_1=|\boldsymbol{b_1}|} \right) dk_2 dk_3 d\lambda \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.121}$$

en donde a es el largo del vector de la red $\boldsymbol{R}_1$. La cancelación de los términos $\langle u_{n\boldsymbol{k}} | \partial_\lambda u_{n\boldsymbol{k}} \rangle$ de la segunda línea se debe a la periodicidad de $|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ en el espacio recíproco,

$$|\psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}\rangle = |\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.122}$$

lo cual también es expresado como una condición para $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$

$$|u_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}\rangle = e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} |u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.123}$$

Considerando por separado los términos del lado derecho de la ecuación 2.120, para cada λ se define

$$\boldsymbol{P}_n(\lambda) = \frac{-e}{(2\pi)^3} \int_{BZ} A_n^{(\boldsymbol{k})} d^3k \tag{2.124}$$

donde $A_n^{(\boldsymbol{k})}$ debe evaluarse considerando los $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ asociados al valor de λ respectivo. Sumando la ecuación 2.124 sobre las bandas ocupadas se obtiene la componente electrónica total

$$\boldsymbol{P}_{elec}(\lambda) = \sum_{n}^{occ} \boldsymbol{P}_n(\lambda) \tag{2.125}$$

y la ecuación 2.116 se reduce a

$$\Delta\boldsymbol{P}_{elec} = \boldsymbol{P}_{elec}(\lambda_f) - \boldsymbol{P}_{elec}(\lambda_i) \tag{2.126}$$

Las ecuaciones 2.124, 2.125 y 2.126 constituyen las ecuaciones centrales para la *Teoría Moderna de la Polarización* y permiten, al incorporar la contribución iónica a la densidad de corriente, calcular la polarización espontánea de un ferroeléctrico, en cuyo caso λ_f indicaría la estructura en su estado polarizado mientras que λ_i correspondería a una estructura de alta simetría (paraeléctrica) de referencia, como será clarificado en la sección 2.2.4.5.

2.2.4.3. Coordenadas reducidas

Con el fin de simplificar algunas de las expresiones de la siguiente sección (2.2.4.4), es útil escribir la polarización en términos de componentes paralelas a los vectores de la red primitiva $\boldsymbol{a}_j$

$$\boldsymbol{P}_n = \frac{1}{V_{cell}} \sum_{j=1}^{3} p_{nj}\boldsymbol{a}_j \tag{2.127}$$

donde p_{nj} es llamada polarización reducida

$$p_{nj} = \frac{V_{cell}}{2\pi}\boldsymbol{b}_j \cdot \boldsymbol{P}_n \tag{2.128}$$

y $\boldsymbol{b}_j$ son los vectores de la red recíproca.

2.2.4.4. El cuanto de polarización

Es importante destacar que el cambio de polarización definido por la ecuación 2.126 está determinado unívocamente sólo si la información del camino adiabático es considerada. En particular, la información que acarrea la evolución

continua de $|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ a medida que λ cambia de λ_i a λ_f se pierde al calcular de manera independiente la polarización en cada extremo. Ahora mostraremos que $\boldsymbol{P}$ para una configuración determinada (para un λ fijo), es una cantidad multivaluada cuyos valores forman una red o *lattice* de polarización. Para un λ dado, existe una libertad de *gauge* que permite definir un nuevo set de funciones de Bloch

$$|\widetilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\theta_n(\boldsymbol{k})}\,|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.129}$$

$$|\widetilde{u}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = e^{i\theta_n(\boldsymbol{k})}\,|u_{n\boldsymbol{k}}\rangle \tag{2.130}$$

Para cumplir con la periodicidad de la función de onda en el espacio recíproco (ecuación 2.122), la fase $\theta_n(\boldsymbol{k})$ debe cumplir con

$$\theta_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) = \theta_n(\boldsymbol{k}) + 2\pi m \tag{2.131}$$

donde m es un número entero. Una consecuencia de esto se encuentra en la polarización eléctrica definida por 2.125. Reemplazando $|\widetilde{\psi}_{n\boldsymbol{k}}\rangle$ en 2.118 encontramos

$$\widetilde{A}_n^{(\boldsymbol{k})} = i\,\langle\widetilde{u}_{n\boldsymbol{k}}|\partial_{\boldsymbol{k}}\widetilde{u}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = A_n^{(\boldsymbol{k})} - \partial_{\boldsymbol{k}}\theta_n(\boldsymbol{k}) \tag{2.132}$$

Con este nuevo conjunto de funciones de Bloch, la polarización eléctrica asociada a la banda n es

$$\widetilde{\boldsymbol{P}}_n = \frac{-e}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\widetilde{A}_n^{(\boldsymbol{k})}d^3k = \boldsymbol{P}_n + \frac{e}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\left(\partial_{\boldsymbol{k}}\theta_n(\boldsymbol{k})\right)d^3k \tag{2.133}$$

La integral de esta última ecuación puede ser evaluada al considerar la polarización reducida $\widetilde{p}_{nj}$ (ecuación 2.128)

$$\widetilde{p}_{nj} = \frac{V_{cell}}{2\pi}\boldsymbol{b}_j\cdot\widetilde{\boldsymbol{P}}_n = p_{nj} + \frac{V_{cell}}{2\pi}\frac{e}{(2\pi)^3}\int_{BZ}\left(\boldsymbol{b}_j\cdot\partial_{\boldsymbol{k}}\theta_n(\boldsymbol{k})\right)d^3k \tag{2.134}$$

Por otra parte, podemos escribir el vector $\boldsymbol{k}$ en términos de variables adimensionales β_j

$$\boldsymbol{k} = \frac{\beta_1}{2\pi}\boldsymbol{b}_1 + \frac{\beta_2}{2\pi}\boldsymbol{b}_2 + \frac{\beta_3}{2\pi}\boldsymbol{b}_3 \tag{2.135}$$

Con esto se tiene

$$\frac{\partial f}{\partial\beta_j} = \frac{\partial f}{\partial\boldsymbol{k}}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{k}}{\partial\beta_j} = \frac{\boldsymbol{b}_j}{2\pi}\cdot\partial_{\boldsymbol{k}} \tag{2.136}$$

Teniendo en cuenta este cambio de variables la integral sobre BZ del último término de 2.134 pasa a ser una integral sobre las variables reducidas β_j en rangos de $[0, 2\pi]$, y utilizando la identidad 2.131, se tiene

$$\begin{aligned}\int_{BZ} (\boldsymbol{b}_j \cdot \partial_{\boldsymbol{k}} \theta_n(\boldsymbol{k}))\, d^3k &= 2\pi \int_{BZ} \frac{\partial \theta_n(\boldsymbol{k})}{\partial \beta_j} d^3k = \frac{2\pi}{V_{cell}} \int \frac{\partial \theta_n(\boldsymbol{k})}{\partial \beta_j} d^3\beta \\ &= \frac{2\pi}{V_{cell}} \int \frac{\partial \theta_n(\boldsymbol{k})}{\partial \beta_j}\Big|_{\beta_j=0}^{\beta_j=2\pi} d^2\beta = \frac{2\pi}{V_{cell}} \int (2\pi m_j)\, d^2\beta \\ &= \frac{2\pi}{V_{cell}} (2\pi)^3 m_j \end{aligned} \tag{2.137}$$

encontrando que la polarización reducida $\widetilde{p}_{nj}$ es simplemente

$$\widetilde{p}_{nj} = p_{nj} + e m_j \tag{2.138}$$

donde m_j es un número entero. Luego, la polarización eléctrica es

$$\widetilde{\boldsymbol{P}}_n = \boldsymbol{P}_n + \frac{e}{V_{cell}} \sum_{j=1}^{3} m_j \boldsymbol{a}_j = \boldsymbol{P}_n + \frac{e\boldsymbol{R}}{V_{cell}} \tag{2.139}$$

con $\boldsymbol{R} = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3$ un vector de la red. Este resultado implica que la polarización está bien definida solo "módulo" $e\boldsymbol{R}/V_{cell}$, es decir que todos los puntos definidos por la ecuación 2.139 son valores válidos de polarización. La separación entre los valores de polarización es llamada *cuanto de polarización* ($\boldsymbol{P}_q$)

$$\boldsymbol{P}_q = e\boldsymbol{R}/V_{cell} \tag{2.140}$$

La contribución iónica a la polarización, definida por las cargas Z_i de los núcleos atómicos y sus posiciones $\boldsymbol{\tau}_i$ en la celda unidad, es

$$\boldsymbol{P}_{ion} = \frac{e}{V_{cell}} \sum_i Z_i \boldsymbol{\tau}_i \tag{2.141}$$

y se encuentra sujeta a la misma indeterminación debido a la libertad que existe en la elección de la base atómica, lo cual ya fue analizado en la sección 2.2.1 para una red periódica de cargas puntuales. Sumando ambas contribuciones, iónica y electrónica, obtenemos la polarización total de la celda

$$\boldsymbol{P}_{tot} = \boldsymbol{P}_{ion} + \boldsymbol{P}_{elec} \tag{2.142}$$

la cual también es una cantidad multivaluada bien definida "módulo" $\boldsymbol{P}_q$. También $\boldsymbol{P}_{tot}$ es invariante bajo traslaciones de la celda unitaria (ver sección 2.2.4.7), es decir, al trasladar el origen de la celda se obtiene el mismo conjunto o red de valores de polarización.

2.2.4.5. Polarización formal, polarización efectiva y el *lattice* de polarización

La polarización obtenida por medio de las ecuaciones 2.124, 2.141 y 2.142, la cual es calculada estáticamente para una geometría particular, es llamada *polarización formal* y es una cantidad multivaluada cuya multiplicidad de valores está asociada a $\boldsymbol{P}_q$. Por otra parte, se conoce como *polarización efectiva* al cambio de polarización, definido por el lado izquierdo de la ecuación 2.102, usualmente entre una estructura polarizada y una estructura centrosimétrica cercana. La *polarización efectiva* es la cantidad accesible en el experimento.

Estas definiciones son útiles al interpretar los resultados de un cálculo típico de la polarización espontánea. En la mayoría de implementaciones computacionales de la teoría moderna de la polarización, al calcular la polarización de una estructura particular se obtiene sólo uno de los puntos del lattice de $\boldsymbol{P}$, por lo que su *polarización formal* debe ser construida considerando $\boldsymbol{P}_q$.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.11a se muestra la proyección de la polarización formal en el plano $x - z$ de $KNbO_3$ en su estado centrosimétrico, mientras que la Figura 2.11b corresponde a un estado polarizado en el eje z. Siguiendo el

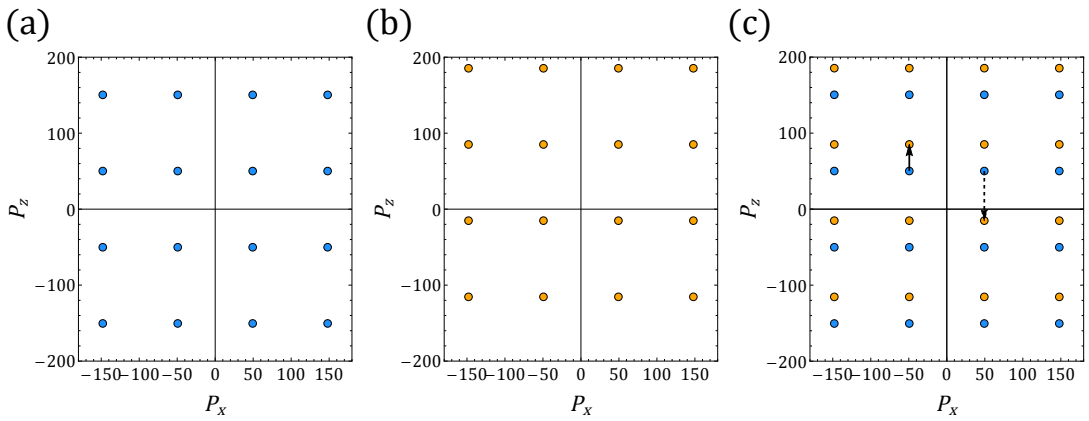

Fig. 2.11. Polarización formal de $KNbO_3$ [125]. La polarización de (a) corresponde al estado centrosimétrico; la de (b) al estado polarizado. En (c) se indican con flechas dos de los posibles valores de la polarización efectiva.

principio de Neumann (sección 1.2.2), la polarización calculada obedece a las mismas operaciones de simetría que la estructura cristalina. De manera general, en el caso de una estructura centrosimétrica la polarización puede encontrarse centrada en $\boldsymbol{P} = 0$, o bien contener valores $\pm \boldsymbol{P}_q/2$ como ocurre en la Figura 2.11a, cumpliendo en ambos casos la centrosimetría esperada. Ahora, tomando la diferencia de polarización entre el estado polarizado y el centrosimétrico sin tener en consideración la multivaluación de la polarización, puede llevar a resultados incorrectos. Dos posibles polarizaciones efectivas se indican con flechas en la Figura 2.11c, correspondientes a cambios de polarización de 35 y -67 μC/cm^2 a lo largo del eje z. El primero de estos resultados es el que coincide con la polarización espontánea de 40 μC/cm^2 obtenida experimentalmente.

En la práctica, para resolver la diferencia de polarización correcta se realiza una serie de cálculos utilizando estructuras intermedias, las cuales representan de manera discreta la transformación entre la estructura centrosimétrica y la polarizada (correspondientes a valores intermedios de λ). Este método ha sido utilizado, por ejemplo, en el cálculo de la polarización espontánea de $BiFeO_3$ [141]. La estructura de $BiFeO_3$, correspondiente al grupo de simetría espacial $(R3c)$, se muestra en la Figura 2.12a. Su polarización, paralela al eje $[111]$, se indica en el extremo derecho de la Figura 2.12b, y la separación de $\boldsymbol{P}$ en el eje vertical corresponde al *cuanto* de polarización a lo largo de $[111]$. En esta Figura se ilustra la evolución de la polarización a medida que la estructura cambia a una configuración simétricamente opuesta, etiquetada como $-(R3c)$, cuya polarización debiese ser opuesta a la obtenida en $(R3c)$.

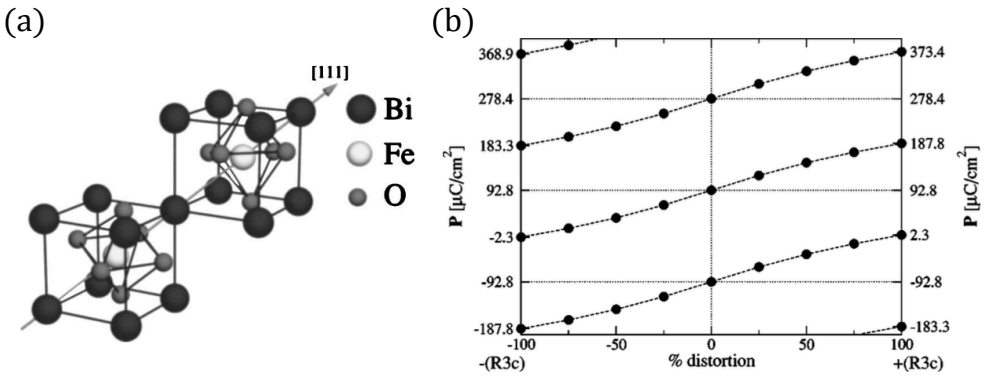

Fig. 2.12. (a) Estructura cristalina de $BiFeO_3$. (b) Progresión de la polarización $\boldsymbol{P}$ de BiFeO3, paralela a $[111]$, a medida que la estructura cambia entre dos estados simétricamente opuestos, $(R3c)$ y $-(R3c)$. Figuras reproducidas con permiso de Ref. [141], Copyright © (2005) American Physical Society.

Si se tomase la diferencia de polarización directamente de los cálculos extremos, sin considerar cálculos intermedios, se podría llegar a resultados erróneos para el cambio de polarización, como por ejemplo $2.3 - (-2.3) = 4.6\ \mu$C/cm^2 o incluso $187.8 - (-187.8) = 375.6\ \mu$C/cm^2. Sin embargo al seguir la evolución de la polarización en los cálculos intermedios, es claro que la diferencia correcta es de $187.8 - (-2.3) = 190.1\ \mu$C/cm^2 (o equivalentemente $2.3 - (-187.8) = 190.1$), resultando en una polarización espontánea de $95.05\ \mu$C/cm^2 consistente con valores experimentales de $\sim 90 - 100\ \mu$C/cm^2.

2.2.4.6. Mapeo a Centros de carga de Wannier

En la sección 2.2.1 se discutió la naturaleza del *cuanto de polarización* en el contexto de una red periódica de cargas puntuales. El hecho de que esta incertidumbre también aparezca en el término electrónico no es coincidencia: la contribución de cada banda n a la polarización eléctrica, definida por la ecuación 2.124, puede ser escrita de manera equivalente a través de los centros de carga $\bar{\boldsymbol{r}}_n$ de las funciones de Wannier de dichas bandas.

Las funciones de Wannier asociada a una banda n se define como la transformada de Fourier de las funciones de Bloch de dicha banda, de acuerdo a

$$|w_{n\boldsymbol{R}}\rangle = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3}\int_{BZ} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\,|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle\,d^3k \tag{2.143}$$

y la transformación inversa

$$|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_{\boldsymbol{R}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\,|w_{n\boldsymbol{R}}\rangle \tag{2.144}$$

Los centros de carga $\bar{\boldsymbol{r}}_n$ de las funciones de Wannier se definen como los elementos de matriz

$$\bar{\boldsymbol{r}}_n = \langle w_{n\boldsymbol{0}}|\boldsymbol{r}|w_{n\boldsymbol{0}}\rangle \tag{2.145}$$

que pueden ser expresados en términos de la conexión de Berry $A_n^{(\boldsymbol{k})}$

$$\bar{\boldsymbol{r}}_n = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3}\int_{BZ} A_n^{(\boldsymbol{k})} d^3k \tag{2.146}$$

Comparando con 2.124 y 2.125 se encuentra que la polarización electrónica, en términos de los centros de carga de Wannier, está dada por la simple ecuación

$$\boldsymbol{P}_{elec} = \frac{-e}{V_{cell}} \sum_{n}^{occ} \bar{\boldsymbol{r}}_n \tag{2.147}$$

Esto representa un mapeo entre la distribución electrónica real y un conjunto equivalente de cargas puntuales $-e$ localizadas en los centros de Wannier, como se esquematiza en la Figura 2.13. De esta manera, la polarización total toma la forma

$$\boldsymbol{P}_{tot} = \frac{e}{V_{cell}} \left(\sum_{i} Z_i \boldsymbol{\tau}_i - \sum_{n}^{occ} \bar{\boldsymbol{r}}_n \right) \tag{2.148}$$

correspondiente a un sistema equivalente compuesto sólo por cargas puntuales.

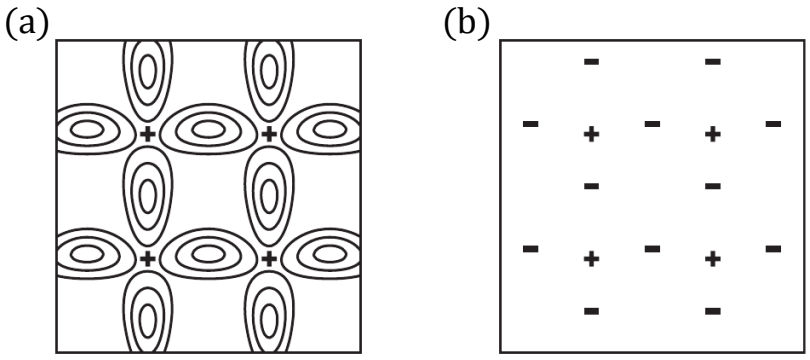

Fig. 2.13. Esquema de la distribución de carga de un cristal. En (a) las líneas de contorno representan la densidad electrónica real, mientras que las cargas iónicas son indicadas por símbolos "+". En (b) la misma densidad electrónica es representada por los centros de carga de Wannier, señalados por los símbolos "−". Figuras reproducidas de [125], permiso solicitado y pendiente.

2.2.4.7. Independencia del origen en el cálculo de P

Una propiedad importante de la polarización total $\boldsymbol{P}_{tot}$ es su independencia en la ubicación del origen de la celda unitaria. Si bien las componentes iónica y electrónica de la polarización, $\boldsymbol{P}_{ion}$ y $\boldsymbol{P}_{elec}$, son dependientes de la elección de la celda, su suma $\boldsymbol{P}_{tot} = \boldsymbol{P}_{ion} + \boldsymbol{P}_{elec}$ no posee esta dependencia y puede ser determinada dentro de la incertidumbre asociada a $\boldsymbol{P}_q$.

Al trasladar la celda unitaria por un vector $-\boldsymbol{t}$, la componente iónica (definida por la ecuación 2.141) cambia de acuerdo a

$$\begin{aligned}\widetilde{\boldsymbol{P}}_{ion} &= \frac{e}{V_{cell}}\sum_i Z_i(\boldsymbol{\tau}_i+\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{P}_{ion}+\frac{e}{V_{cell}}\sum_i Z_i\boldsymbol{t} \\ &= \boldsymbol{P}_{ion}+\frac{Q^+_{cell}}{V_{cell}}\boldsymbol{t}\end{aligned} \tag{2.149}$$

donde $\widetilde{\boldsymbol{P}}_{ion}$ corresponde a la polarización iónica de la celda trasladada, y $Q^+_{cell} = e\sum_i Z_i$ es la carga iónica total de la celda. Por otro lado, la conexión de Berry para la celda trasladada es

$$\begin{aligned}\widetilde{\boldsymbol{A}}^{(\boldsymbol{k})}_n &= i\,\langle u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{t})|\partial_{\boldsymbol{k}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{t})\rangle \\ &= i\,\langle e^{i\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{k}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|\partial_{\boldsymbol{k}}\left(e^{-i\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{k}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\right)\rangle \\ &= \boldsymbol{A}^{(\boldsymbol{k})}_n+\boldsymbol{t}\end{aligned} \tag{2.150}$$

por lo que

$$\begin{aligned}\widetilde{\boldsymbol{P}}_{elec} &= \frac{-e}{(2\pi)^3}\sum_n^{occ}\int_{BZ}\left(\boldsymbol{A}^{(\boldsymbol{k})}_n+\boldsymbol{t}\right)d^3\boldsymbol{k} \\ &= \boldsymbol{P}_{elec}+\frac{-e}{(2\pi)^3}\sum_n^{occ}\int_{BZ}\boldsymbol{t}d^3\boldsymbol{k} \\ &= \boldsymbol{P}_{elec}+\frac{-e}{(2\pi)^3}\boldsymbol{t}\sum_n^{occ}\frac{(2\pi)^3}{V_{cell}} \\ &= \boldsymbol{P}_{elec}+\frac{-e}{V_{cell}}\boldsymbol{t}N_{occ} \\ &= \boldsymbol{P}_{elec}+\frac{Q^-_{cell}}{V_{cell}}\boldsymbol{t}\end{aligned} \tag{2.151}$$

donde N_{occ} es el número total de bandas ocupadas y $Q^-_{cell} = -eN_{occ}$ la carga electrónica total de la celda. Debido a la neutralidad de carga en la celda se cumple que $Q^+_{cell} = -Q^-_{cell}$, lo que demuestra que la polarización total es invariante bajo traslaciones de la celda unitaria

$$\begin{aligned}\widetilde{\boldsymbol{P}}_{tot} &= \widetilde{\boldsymbol{P}}_{ion}+\widetilde{\boldsymbol{P}}_{elec} = \boldsymbol{P}_{ion}+\frac{Q^+_{cell}}{V_{cell}}\boldsymbol{t}+\boldsymbol{P}_{elec}+\frac{Q^-_{cell}}{V_{cell}}\boldsymbol{t} \\ &= \boldsymbol{P}_{ion}+\boldsymbol{P}_{elec} = \boldsymbol{P}_{tot}\end{aligned} \tag{2.152}$$

3

Polarización eléctrica en $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$

En este capítulo se presenta el estudio realizado sobre las propiedades asociadas al magnetismo y ferroelectricidad de la perovskita $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ (STFC). Esta perovksita, al igual que $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (STF) y $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (STC), es un material basado en $SrTiO_3$ (STO) donde una fracción de los átomos de Ti han sido sustituidos por Fe, Co o una mezcla de ambos. Esta familia de materiales ha sido foco de diversos estudiados debido a la posibilidad de ajustar sus propiedades magnéticas al variar tanto su composición como la presión de oxígeno durante la deposición, para lo cual las vacancias de oxígeno (v_O) cumplen un rol fundamental.

Por ejemplo, STF presenta un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente cuando el material es depositado a presiones de oxígeno menores a 5 μTorr, mientras que muestras depositadas en un ambiente rico en oxígeno presentan una magnetización cercana a cero [37, 38]. En el régimen de alta presión de oxígeno los cationes Fe^{4+} interactúan antiferromagnéticamente, sin embargo a medida que la presión de oxígeno es reducida se crean vacancias de oxígeno, las cuales son compensadas mediante la reducción de los estados de valencia de dichos cationes. La presencia de iones de Fe en estados de valencia Fe^{3+} y Fe^{2+} introducen interacciones ferro- y ferri-magnéticas que irrumpen el antiferromagnetismo contribuyendo a la magnetización total [37]. Las v_Os en STC, otro material ferromagnético a temperatura ambiente, reducen el estado de valencia de cationes Co^{4+} bajo-espín a estados mixtos de Co^{3+} y Co^{2+} de alto y bajo espín, aumentando su magnetización [40, 42].

Por otro lado, las propiedades ferroeléctricas de STO han sido ampliamente estudiadas. A temperaturas mayores a 105 K STO es un paraeléctrico, sin embargo bajo dicha temperatura el sistema experimenta la rotación de los octaedros de

oxígeno, distorsión que junto a las fluctuaciones cuánticas a más bajas temperaturas, inhiben la estabilización de una fase ferroeléctrica. No obstante, es posible inducir ferroelectricidad mediante sustitución de una fracción de Sr por Ca [27], sustitución de átomos de oxígeno (^{16}O) por su isótopo ^{18}O [28], mediante campos eléctricos [26], la aplicación de *strain* [24, 25], o bajo la irradiación de pulsos ópticos [21, 30]. Vacancias de Sr y de oxígeno, Ti insterticiales o anti-sitios Ti_{Sr} y Sr_{Ti} han sido considerados como factores que promueven la ferroelectricidad en STO [29, 142, 143]. Procesos de inversión de la polarización asociados a estos defectos han sido estudiados mediante cálculos de primeros principios [29], sin embargo, no se cuenta aún con un entendimiento detallado de esta ferroelectricidad mediada por defectos [19].

Recientemente se han reportado medidas experimentales de las propiedades ferroelectricas de STF a temperatura ambiente [45, 46]. Se ha observado que la polarización de saturación depende de la concentración de Fe y alcanza un valor óptimo de $\sim 6\ \mu C/cm^2$ para concentraciones de 10 %. Se ha propuesto que tanto la reducción de la simetría cristalina debido a la distribución de cationes de Fe y v_O, la formación de defectos dipolares compuestos por v_O acopladas a cationes Fe, y la presión química asociada a la sustitución podrían ser los causantes de la polarización eléctrica en este sistema [46], no obstante los mecanismos microscópicos que la originan aún no han sido clarificados.

La incorporación simultánea de átomos de Fe y Co en la matriz de Ti de STO junto con la creación de v_O constituyen, por lo tanto, una ruta interesante para la manipulación de los órdenes ferroicos del sistema y el diseño de nuevos materiales multiferroicos. Las propiedades de STFC han sido analizadas experimentalmente dentro del contexto de membranas para transporte de oxígeno [48], mientras que estudios teóricos de las propiedades magnéticas de STFC sugieren que el material es un semiconductor ferromagnético, que además presenta desplazamientos de los átomos Ti y los iones sustituyentes Fe/Co junto con distorsiones de los octaedros incompletos de O que podrían dar lugar a un parámetro de orden ferroeléctrico [49]. Sin embargo, la polarización eléctrica de STFC aún no ha sido investigada y un análisis acabado de la distribución de vacancias y su relación con la polarización no ha sido realizado.

Por medio de simulaciones *ab-initio* basadas en la teoría DFT y realizadas mediante el software VASP (detalles de VASP en el Apéndice A.1), en este trabajo exploramos sistemáticamente la perovskita $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ con $x = y = 0.125$, considerando permutaciones de los cationes sustituyentes así como diferentes

distribuciones de vacancias de oxígeno respecto a los iones Fe/Co, para distintas deficiencias de oxígeno δ. En particular, estudiamos la interacción entre la polarización eléctrica y vacancias de oxígeno en términos de las simetrías del sistema, la redistribución de las cargas y analizamos los efectos de la migración de vacancias de oxígeno como mecanismo mediador de los órdenes ferroicos.

Este capítulo se estructura de la siguiente manera: en la sección 3.1 se presenta el modelo de STFC utilizado; en la sección 3.2 se detallan aspectos computacionales de las simulaciones DFT; en las secciones 3.3 y 3.4 se exponen los principales resultados obtenidos para sistemas estequiométricos y sistemas con deficiencia de oxígeno, respectivamente; finalmente, las conclusiones del trabajo son presentadas en la sección 3.5.

3.1. Modelo

La perovskita $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ es modelada utilizando una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ celdas unitarias de $SrTiO_3$. Se sustituyen dos de los ocho átomos de Ti por uno de Fe y uno de Co ($x = y = 0.125$). En esta supercelda de 40 átomos, Fe y Co pueden ser distribuidos de tres maneras simétricamente únicas, esto es, a lo largo de los ejes cristalográficos $[100]$, $[110]$ o $[111]$ indicados en la Figura 3.1.

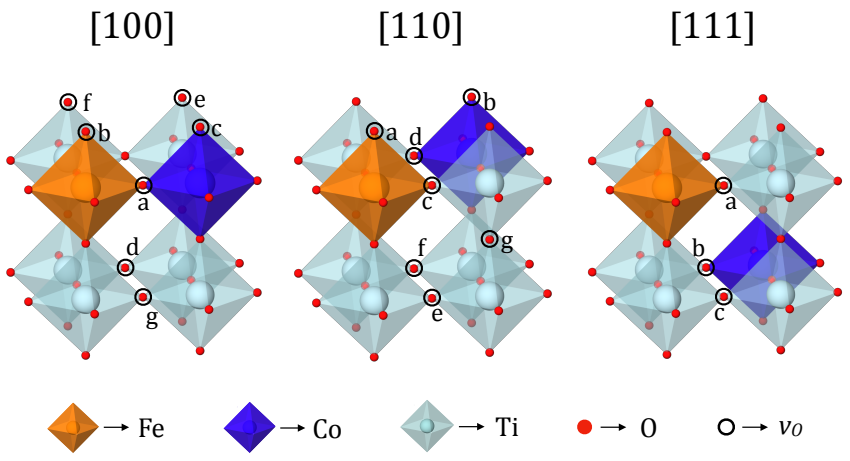

Fig. 3.1. Estructura cristalina de STFC para las tres distribuciones de Fe-Co estudiadas: $[100]$, $[110]$ y $[111]$. Las letras indican las posiciones de v_O simétricamente no-equivalentes, para $\delta = 0.125$. Se omiten átomos Sr para mayor claridad.

La deficiencia de oxígeno δ es modelada creando vacancias de oxígeno (v_O) en cada una de estas tres direcciones, considerando niveles de deficiencia $\delta = \{0.125, 0.25\}$ correspondientes a 1 y 2 vacancias por supercelda, respectivamente. Mediante el análisis de las simetrías del sistema estequiométrico ($\delta = 0$, en adelante etiquetado como δ_0), realizado con el paquete pymatgen [144] con una tolerancia de 10^{-3} Å, se identificaron las configuraciones simétricamente no-equivalentes para los sistemas deficientes ($\delta = \{0.125, 0.25\}$). Para $\delta = 0.125$ (δ_{01}), tanto en la orientación $[100]$ como $[110]$ hay 7 configuraciones deficientes distintas, mientras que para $[111]$ son 3, las cuales se indican con letras en la Figura 3.1. En el caso de $\delta = 0.25$ (δ_{02}) identificamos 156 configuraciones no-equivalentes. Teniendo en cuenta que la coordinación incompleta de los octaedros de Fe o Co tiende favorecer la estabilización de estados de alto-espín [40, 49] y por lo tanto alcanzan una mayor magnetización local, se seleccionan las configuraciones que presentan al menos una v_O coordinando un átomo de Fe o de Co, reduciendo las 156 configuraciones iniciales a 42, mostradas en las Figuras 3.2 y 3.3.

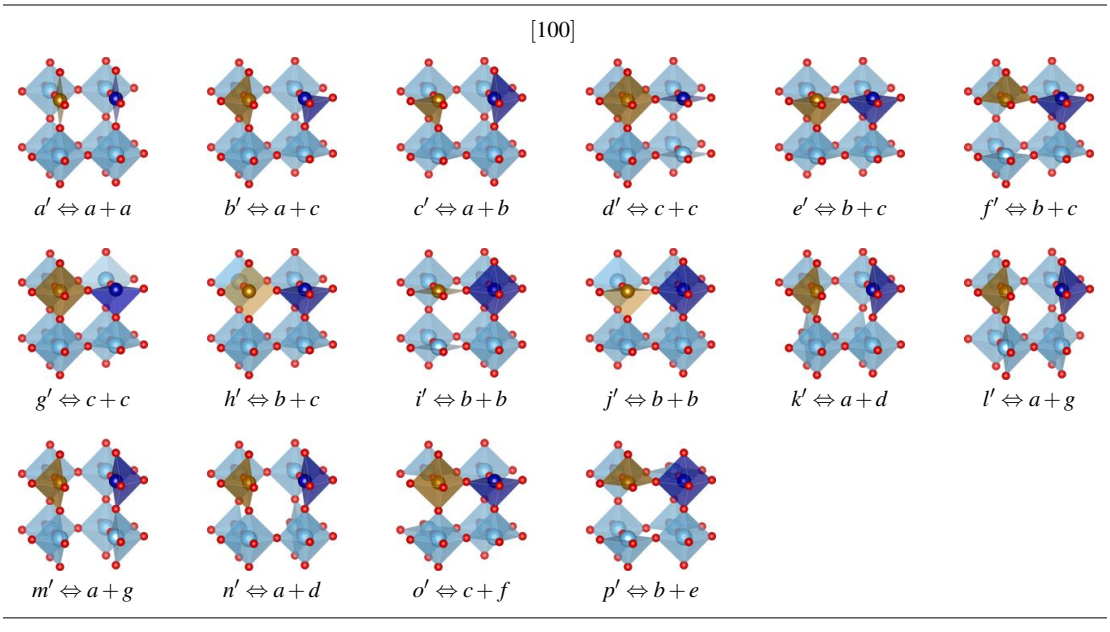

Fig. 3.2. Configuraciones de vacancias para sistemas $\delta = 0.25$ con Fe-Co en $[100]$. Las configuraciones $\delta = 0.25$ son etiquetadas en términos de combinaciones de las vacancias $\delta = 0.125$ de la Figura 3.1.

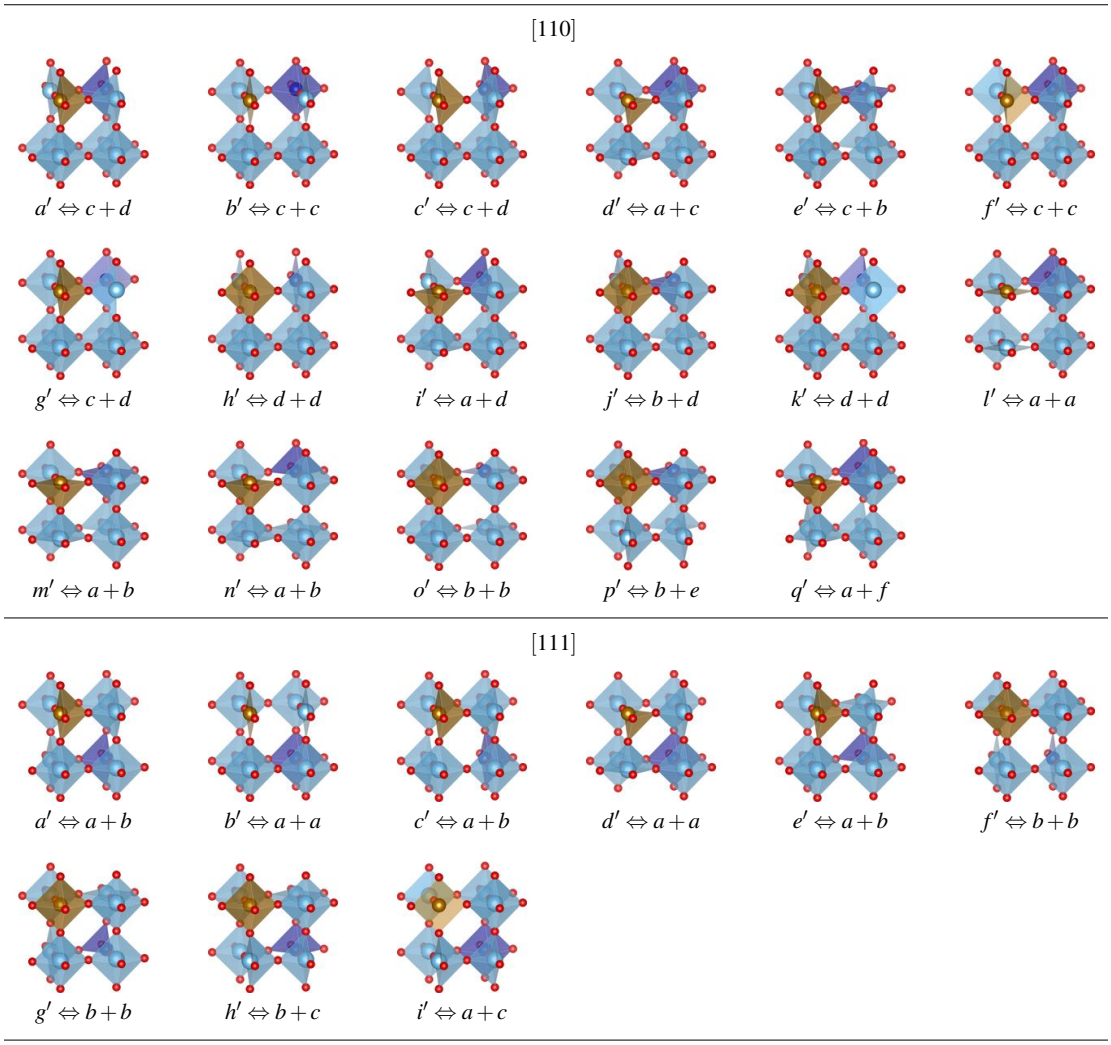

Fig. 3.3. Configuraciones de vacancias para sistemas $\delta = 0.25$ con Fe-Co en $[110]$ y $[111]$. Para cada dirección Fe-Co, las configuraciones $\delta = 0.25$ son etiquetadas en términos de combinaciones de las vacancias $\delta = 0.125$ de la Figura 3.1.

3.1.1. Estados de valencia y espín

En las investigaciones basadas en simulaciones DFT, es usual utilizar información experimental de los estados de valencia y espín, así como del tipo de ordenamiento magnético para calcular las propiedades del estado base del sistema. Los metales de transición (TM) pueden encontrarse en múltiples estados de valencia y de espín dependiendo de su ambiente local o la composición del material, entre otros factores, sin embargo los estados más estables no siempre son conocidos con anterioridad.

El software VASP admite el ingreso de los momentos magnéticos locales de cada ión como parámetros iniciales (como se detalla en el Apéndice A.1), lo cual permite explorar diferentes estados magnéticos para encontrar el estado basal del sistema. En esta investigación elegimos momentos magnéticos iniciales para cada simulación de acuerdo a diferentes estados de valencia y espín. Se consideran todas las posibles combinaciones de estados de valencia/espín para la iones Fe y Co que cumplan con la neutralidad de carga en la celda para cada δ respectivo [35]. Para determinar las valencias de Fe y Co se asumen las valencias típicas de Sr, Ti y O en $SrTiO_3$, las cuales son Sr^{2+}, Ti^{4+} y O^{2-}. Si bien en $SrTiO_3$ un átomo de Ti adyacente a una vacancia de oxígeno puede adoptar otros estados de valencia [33, 145, 146], en sistemas como $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ y $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ son los iones de Fe/Co en lugar de Ti los que responden a la vacancia alterando su valencia [36-38, 40, 42, 43, 49]. Bajo estas consideraciones la ecuación de neutralidad de carga para la celda de $Sr^{2+}Ti^{4+}_{0.75}Fe^{a+}_{0.125}Co^{b+}_{0.125}O^{2-}_{3-\delta}$ es

$$2 + 0.75 \times 4 + 0.125 \times a + 0.125 \times b + (3 - \delta) \times (-2) = 0 \tag{3.1}$$

La solución de esta ecuación para $\delta = 0$ es $(a, b) = (4, 4)$. En el caso de $\delta = 0.125$ hay tres soluciones, $(a, b) = \{(2, 4), (3, 3), (4, 2)\}$, y para $\delta = 0.25$ se tiene $(a, b) = (2, 2)$. Las valencias de los iones de Fe y Co corresponden a distintas ocupaciones de sus orbitales $3d$ (ver Tabla 1.1), dando lugar a diferentes momentos magnéticos asociados a los estados de alto y bajo espín.

$\delta = 0$			
a	b	μ_B/Fe	μ_B/Co
4	4	4	5
4	4	4	1
4	4	2	5
4	4	2	1

$\delta = 0.125$			
a	b	μ_B/Fe	μ_B/Co
4	2	4	3
4	2	4	1
4	2	2	3
4	2	2	1
3	3	5	4
3	3	5	0
3	3	1	4
3	3	1	0
2	4	4	5
2	4	4	1
2	4	0	5
2	4	0	1

$\delta = 0.25$			
a	b	μ_B/Fe	μ_B/Co
2	2	4	3
2	2	4	1
2	2	0	3
2	2	0	1

Tab. 3.1. Estados de valencia de Fe^{a+} y Co^{b+} correspondientes a las soluciones de la ecuación de neutralidad de carga (Ecuación 3.1), para cada δ, y los momentos magnéticos asociados a dichos estados de alto y bajo espín (Tabla 1.1).

Todas las valencias y todas las combinaciones de momentos magnéticos de Fe y Co consideradas en este trabajo se resumen en la Tabla 3.1. Adicionalmente, se consideran ordenamientos ferromagnéticos (FM) y antiferromagnéticos (AFM) entre los iones de Fe y Co [40]. Para simplificar la notación también denotaremos como AFM los ordenamientos ferrimagnéticos. De esta manera, para cada configuración δ_0 se utilizaron 8 inicializaciones distintas, para δ_{01} se consideraron 24 inicializaciones y 8 para δ_{02}.

3.2. Aspectos técnicos de las simulaciones DFT

Los cálculos DFT con polarización de espín fueron realizados utilizando el paquete *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP 5.4)[147-149] bajo el método del proyector de ondas aumentadas (PAW por sus siglas en inglés, *Projector Augmented-Wave*) [150]. Para celdas compuestas por 40, 39 y 38 átomos, se utilizó una energía de corte de onda plana de 500 eV y grillas en el espacio recíproco de $4 \times 4 \times 4$ puntos-k para los cálculos de optimización estructural y $6 \times 6 \times 6$ puntos-k en el caso de cálculos estáticos. Los electrones de valencia incluidos en los pseudopotenciales para Sr, Ti, Fe, Co y O son $4s^2 4p^6 5s^2$, $3d^3 4s^1$, $3d^7 4s^1$, $3d^8 4s^1$ y $2s^2 2p^4$, respectivamente.

Las relajaciones estructurales fueron llevadas a cabo mediante el algoritmo del gradiente conjugado, optimizando tanto las posiciones iónicas como los parámetros de red hasta que todas las fuerzas atómicas fuesen menores a 0.01 eV/Å para $\delta = \{0, 0.125\}$, y menores a 0.05 eV/Å para $\delta = 0.25$. Las barreras de migración de oxígeno fueron calculadas usando el método NEB (*nudged elastic band*) [151], utilizando como criterio de convergencia que las fuerzas y energías de las imágenes intermedias fueran menores a 100 meV/Å y 10^{-5} eV, respectivamente.

Todos nuestros cálculos fueron realizados utilizando como funcional de intercambio y correlación el funcional PBE [115] y aplicando la corrección de Hubbard (PBE+U) bajo el esquema de Dudarev, como se encuentra implementado en VASP [124, 152]. La corrección de Hubbard fue incorporada para tratar los electrones $3d$ de los metales de transición Fe, Co y Ti, para los cuales utilizamos los parámetros $U_{\text{Ti}} = 8$, $U_{\text{Fe}} = 3$ y $U_{\text{Co}} = 9$. La elección de los párametros U se basó en un

análisis extensivo del comportamiento de parámetros de red, momentos mágneticos locales y band gap, buscando el conjunto de parámetros que mejor represente tanto a las perovskitas $SrTiO_3$, $SrFeO_3$ y $SrCoO_3$, como a las soluciones intermedias $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ (STF) y $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (STC) con $x = \{0.125, 0.25\}$ [38, 40]. Este análisis se encuentra detallado en la siguiente sección.

La polarización eléctrica fue calculada para las soluciones semiconductoras resultantes mediante el método de la fase de Berry [127-130], y como se encuentra implementado en VASP.

El pre- y post-procesamiento de las simulaciones fue realizado utilizando los programas VESTA [153], CrystalMaker® [154] y pymatgen [144], además de códigos Mathematica [155] propios.

3.2.1. Elección de parámetros de Hubbard U

La perovskita STFC estudiada en este trabajo contiene tres metales de transición $3d$: Ti, Fe y Co. Los electrones de estos cationes son tratados utilizando el método de Dudarev para la corrección de Hubbard, el cual requiere especificar un parámetro de Hubbard U para cada uno de los metales de transición. Dada la escasa literatura sobre STFC, con el fin de determinar los parámetros U a utilizar en este trabajo hemos realizado cálculos PBE+U de las perovskitas $SrTiO_3$, $SrFeO_3$ y $SrCoO_3$, así como de las soluciones intermedias $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ y $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (con $x = \{0.125, 0.25\}$), explorando el espacio de parámetros (U_{Ti}, U_{Fe}, U_{Co}) y contrastando lo obtenido tanto con resultados experimentales como otros estudios teóricos.

En particular y considerando que el foco de esta tesis se encuentra en las propiedades multiferroicas, buscamos un conjunto de parámetros que describa bien el magnetismo y logre estabilizar estructuras y band gaps concordantes con la literatura disponible.

Comenzaremos analizando los resultados de $SrTiO_3$, $SrFeO_3$ y $SrCoO_3$ obtenidos con PBE+U y presentados en las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6. En $SrTiO_3$ el parámetro de red crece linealmente con U_{Ti}, desde 3.944 Å ($U_{\text{Ti}} = 0$) a 4.015 Å ($U_{\text{Ti}} = 8$), correspondientes a errores de $\sim 1 - 2.8\,\%$ respecto al parámetro de red experimental de 3.905 Å [19]. Por otra parte, el band gap se acerca al valor experimental con $U_{\text{Ti}} = 8$ y es consistente con otros estudios [41, 42, 156],

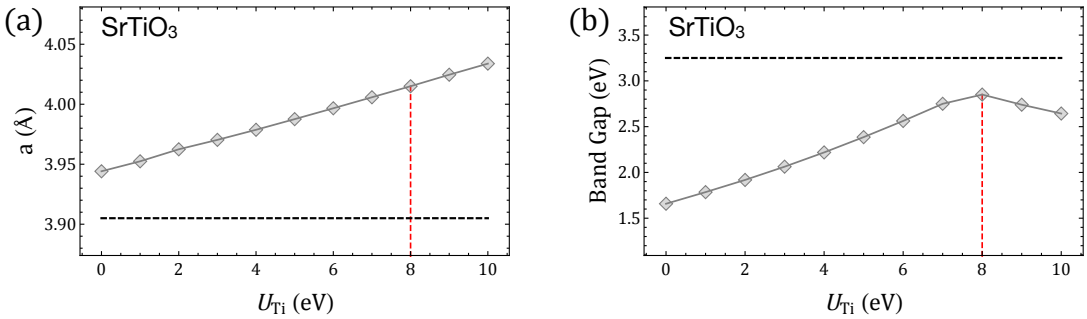

Fig. 3.4. Parámetro de red y band gap de $SrTiO_3$, calculados con GGA+U variando el parámetro de Hubbard U_{Ti}. Las líneas punteadas horizontales indican los valores experimentales [19], mientras que las líneas verticales señalan el resultado para el valor de U_{Ti} elegido.

sin embargo aún subestima el valor experimental por 0.4 eV. El aumento del band-gap se debe a que en $SrTiO_3$, a pesar de que los orbitales $3d$ del Ti^{4+} se encuentran nominalmente desocupados, existe una pequeña contribución a la ocupación en la banda de valencia proveniente de la hibridización con estados $2p$ del oxígeno. Esto logra que el U_{Ti} eleve la energía de orbitales $3d$ desocupados de la banda de conducción respecto a la banda de valencia, incrementando así el band-gap [42].

En $SrFeO_3$ el momento magnético de Fe con PBE+U es comparado con el momento magnético de saturación de $3.5\ \mu_B$ obtenido experimentalmente, momento ligeramente menor al valor esperado para un ión Fe^{4+} en alto-espín ($4\ \mu_B$) [157]. El momento magnético se ajusta mejor en el rango de $U_{\text{Fe}} \sim 2-3$ eV, mientras que el parámetro de red es sobreestimado con un error de $\sim 0.5-0.7\,\%$ para el mismo rango de U_{Fe} [158].

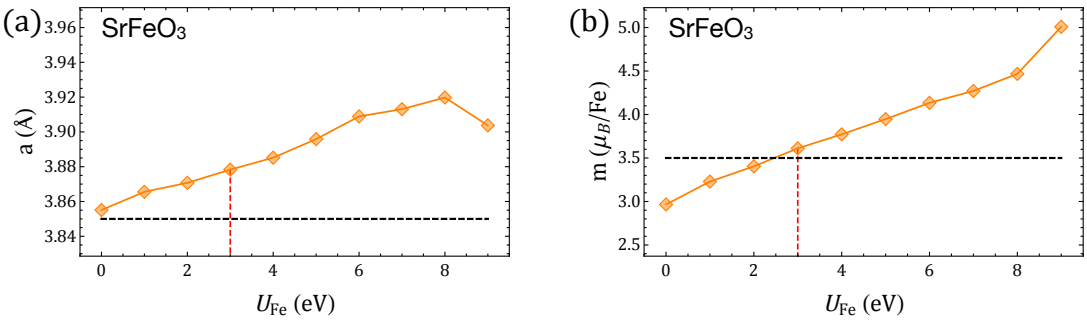

Fig. 3.5. Parámetro de red y momento magnético de Fe en $SrFeO_3$, calculados con GGA+U variando el parámetro de Hubbard U_{Fe}. Las líneas punteadas horizontales indican los valores experimentales [157, 158], mientras que las líneas verticales señalan el resultado para el valor de U_{Fe} elegido.

El parámetro de red de $SrCoO_3$ calculado es cercano al valor experimental en una región que no depende de U_{Co} ($U_{Co} < 2$), mientras que en una segunda región se observa una dependencia no lineal sobre el parámetro U_{Co}, donde se identifica una concordancia con el valor experimental cerca de $U_{Co} \sim 9$. En cambio, el momento magnético de Co es más cercano al valor de saturación (2.5 μ_B) experimental [159] alrededor de $U_{Co} \sim 3 - 4$ eV.

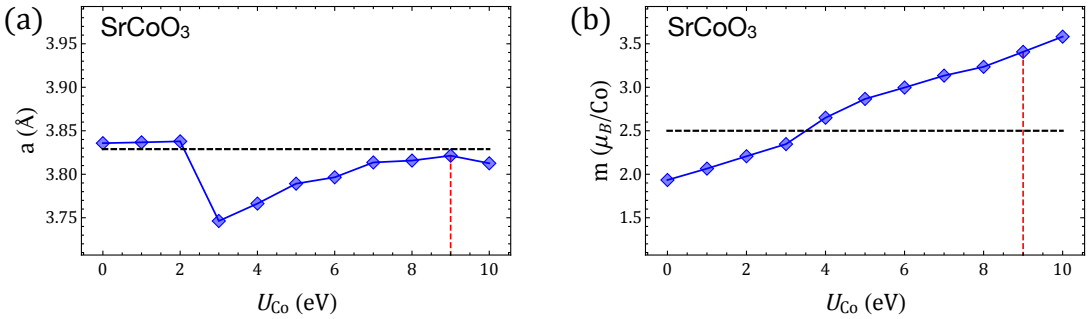

Fig. 3.6. Parámetro de red y momento magnético de Co en $SrCoO_3$, calculados con GGA+U variando el parámetro de Hubbard U_{Co}. Las líneas punteadas horizontales indican los valores experimentales [159], mientras que las líneas verticales señalan el resultado para el valor de U_{Co} elegido.

En el caso de las perovskitas intermedias STF y STC hemos hecho un barrido de los parámetros U_{Fe} y U_{Co} aplicando al mismo tiempo un conjunto reducido de parámetros $U_{Ti} = \{2, 4, 6, 8\}$ eV. Para $x = 0.25$ hemos considerado las orientaciones $[100]$, $[110]$ y $[111]$ entre los pares Fe-Fe y Co-Co, que la celda contiene.

Las medidas experimentales reportadas para $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ y $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ corresponden a heteroestructuras conformadas por STF o STC y el sustrato sobre el cual se depositan, donde tanto los parámetros de red como el magnetismo, muestran una dependencia en la concentración de Fe/Co, del sustrato utilizado y de las condiciones de deposición. Los distintos sustratos sobre los que películas de STF o STC son sintetizadas producen diferentes niveles de *strain*, resultando en parámetros de red diferentes entre la dirección perpendicular al plano del sustrato (a_{op}) y las direcciones paralelas al mismo (a_{ip}). Las simulaciones que hemos realizado con PBE+U corresponden a estructuras periódicas donde no se toma en consideración el sustrato, por lo que corresponden a cálculos de homoestructuras. Es por lo tanto esperable que nuestros resultados, en particular los parámetros estructurales obtenidos, difieran en cierta medida con los resultados experimentales, por lo que nuestro enfoque se basó en analizar las tendencias

presentes en nuestros cálculos y buscar puntos en común con los experimentos y otros estudios teóricos.

Por ejemplo, los parámetros a_{ip} y a_{op} reportados para películas de $SrTi_{0.87}Fe_{0.13}O_3$ e indicados con líneas punteadas en la Figura 3.7, dependen del sustrato utilizado [35, 160]. El parámetro de red de $SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O_3$ que hemos calculado con PBE+U muestra una leve dependencia en U_{Fe} para $U_{Fe} \geq 3$, mientras que el parámetro de red aumenta linealmente con U_{Ti} al igual que $SrTiO_3$. Por otra parte, simulaciones de $SrTi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ con funcionales híbridos muestran que los momentos magnéticos de Fe son de $3.7\ \mu_B$ cuando Fe-Fe está alineado en $[100]$ [38], lo cual es reproducido con PBE+U usando $U_{Fe} = 3$, independiente del valor de U_{Ti}. Bajo estas observaciones hemos definido utilizar $U_{Fe} = 3$ para los cálculos de STFC, lo cual además está en línea con los resultados de $SrFeO_3$ y otros cálculos PBE+U de STF [161].

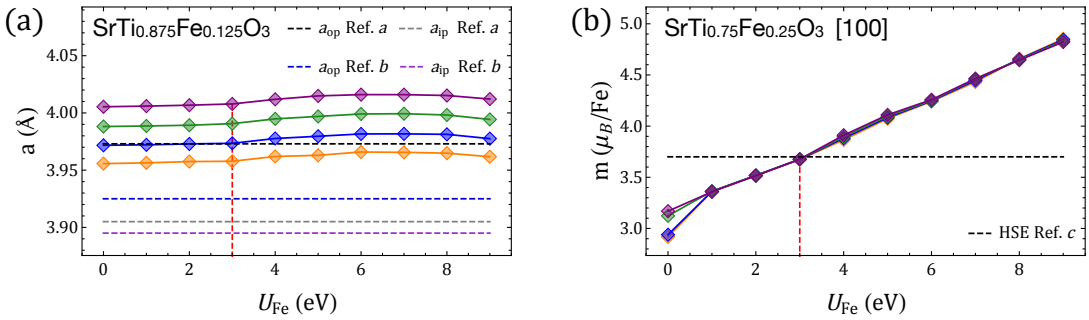

Fig. 3.7. Propiedades de $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ con PBE+U. (a) Parámetro de red PBE+U para $x = 0.125$, comparado con parámetros experimentales de $x = 0.13$ (Ref. a [35] y Ref. b [160]). (b) Momento magnético de Fe para $x = 0.25$ calculado con PBE+U y HSE (Ref. c [38]). Las líneas verticales señalan el resultado para el valor de U_{Fe} elegido.

Los parámetros de red de STC reportados en la literatura también son variados [35, 39, 162]. Estos se muestran en la Figura 3.8 para distintas concentraciones de Co. Se ha reportado también un momento magnético experimental de $2.78\ \mu_B$/Co para $x = 0.15$ [162], mientras que simulaciones con el funcional híbrido HSE muestran un momento magnético de $2.57\ \mu_B$/Co y parámetro de red 3.8945 Å para $x = 0.125$. Las mismas simulaciones híbridas muestran que el momento magnético se ve reducido a $1\ \mu_B$/Co al aumentar la concentración de Co a $x = 0.25$ [40], para la cual el par Co-Co se orienta en $[110]$. Como se puede apreciar en la Figura 3.8, todos estas tendencias no logran ser capturadas por un único parámetro U_{Co}. Los resultados PBE+U de STC muestran en general

una importante dependencia sobre U_{Co}, mientras que U_{Ti} actúa incrementando el parámetro de red.

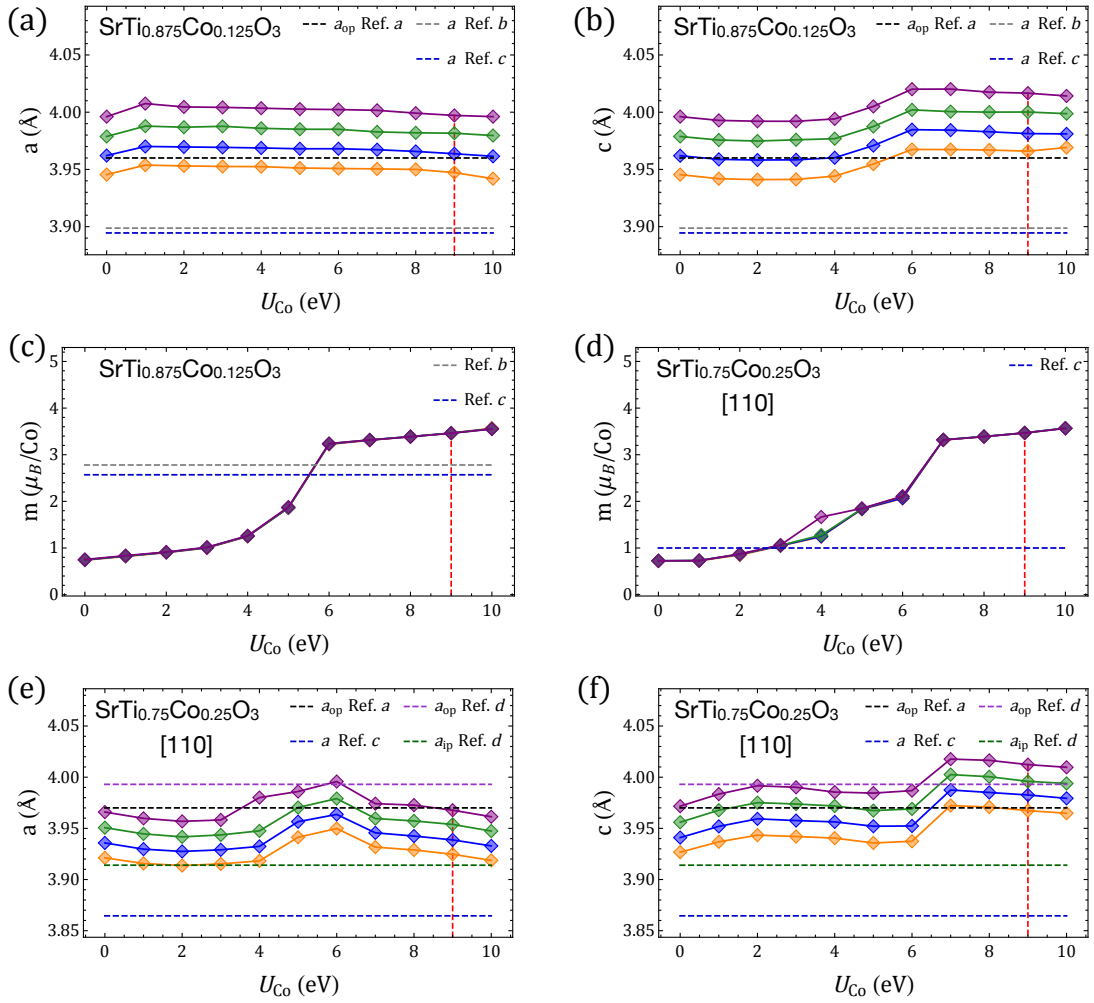

Fig. 3.8. Propiedades de $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ con PBE+U. (a,b) Parámetros de red (tetragonales) PBE+U de $x = 0.125$, parámetros experimentales de $x = 0.14$ (Ref. a [39]) y $x = 0.15$ (Ref. b [162]), y resultados HSE para $x = 0.125$ (Ref. c [40]). (c,d) Momento magnético de Co PBE+U para $x = 0.125$ y $x = 0.25$ comparado con simulaciones HSE (Ref. c) y resultados experimentales de $x = 0.15$ (Ref. b). (e,f) Parámetros de red (tetragonales) PBE+U de $x = 0.25$ y Co-Co en $[110]$ comparado con valores experimentales de $x = 0.23$ (Ref. a y Ref. d [35]) y resultados HSE de $x = 0.25$ (Ref. c). Las líneas verticales señalan el resultado para el valor de U_{Co} elegido.

Para $x = 0.125$ el incremento de U_{Co} induce una transición de estados de bajo-espín del Co a estados de alto-espín que ocurre cerca de $U_{\mathrm{Co}} = 6$, lo cual está asociado al aumento en la penalización energética de la doble ocupación de sub-orbitales $3d$. En $x = 0.25$ se logra identificar además de las regiones de alto

y bajo espín, una región central (U_{Co} entre 4 y 6 eV) donde se estabiliza un espín intermedio. Para ambas concentraciones de Co, la transición a alto-espín se ve acompañada por una estabilización de los parámetros de red donde la dependencia del parámetro U_{Co} es mínima. En este trabajo, eligiendo $U_{\text{Co}} = 9$ hemos privilegiado la estabilidad de las propiedades del sistema y la cercanía de los parámetros de red en $U_{\text{Co}} \geq 7$ con los valores experimentales. En la región de $U_{\text{Co}} \geq 7$ se espera que los resultados no variarán antes perturbaciones del parámetro. Debemos notar que un parámetro $U_{\text{Co}} \sim 2$ también sería una elección razonable, la cual favorecería un momento magnético bajo como el obtenido mediante el cálculos híbridos (Figura 3.8d), no obstante, debido al gran volumen de cálculos realizados en este trabajo nos hemos limitado a utilizar el valor de $U_{\text{Co}} = 9$.

Finalmente, hemos mostrado que el parámetro U_{Ti} no influye de manera significativa en las propiedades de STF y STC y por lo tanto la elección de $U_{\text{Ti}} = 8$, que es el valor que mejor representa la estructura electrónica de $SrTiO_3$, es una elección razonable también para STFC. Resumiendo, de aquí en adelante todos los cálculos reportados en esta tesis corresponden al conjunto de parámetros $U_{\text{Ti}} = 8$, $U_{\text{Fe}} = 3$ y $U_{\text{Co}} = 9$.

3.3. STFC estequiométrico

Antes de estudiar los sistemas con deficiencia de oxígeno analizaremos las propiedades de STFC estequiométrico, es decir, sin vacancias de oxígeno ($\delta = 0$). En la Tabla 3.2 se presentan las energías (por fórmula unidad $f.u.$) de las configuraciones $[100]$, $[110]$ y $[111]$ relativas a la configuración que alcanzó la menor energía, obtenidas luego de la relajación estructural utilizando cada una de las inicializaciones indicadas en la Tabla 3.1 para $\delta = 0$. La notación utilizada en la tabla es la siguiente: se indican junto al ordenamiento magnético entre Fe y Co (FM o AFM), las inicializaciones de espín de Fe/Co con letras h (alto-espín) o l (bajo-espín), siendo la primera letra correspondiente al estado de Fe y la segunda al Co. Por ejemplo, una inicialización AFM con Fe en alto-espín y Co en bajo-espín se indica como AFM-hl. Los valores marcados en negrita señalan las inicializaciones que convergieron a la menor energía (*ground state* $\Rightarrow gs$) respectiva a cada orientación de Fe-Co, lo cual pone en evidencia la relevancia

de considerar todas las inicializaciones posibles para hallar los estados de menor energía.

Tab. 3.2. Energías (meV/$f.u.$) relativas a la configuración de menor energía para $\delta = 0$, para cada inicialización magnética. La primera y segunda letra (h o l) indican el estado de espín inicial de Fe y Co respectivamente (h=alto-espín, l=bajo-espín). Las energías marcadas en negrita corresponden a la inicialización que convergió a la menor energía en cada arreglo Fe-Co.

	E_{AFM-hh}	E_{AFM-hl}	E_{AFM-lh}	E_{AFM-ll}
$[100]$	18.1	17.8	18.0	$\mathbf{0.0}_{gs}$
$[110]$	102.1	101.4	101.9	101.8
$[111]$	117.6	116.8	$\mathbf{115.3}_{gs}$	116.7
	E_{FM-hh}	E_{FM-hl}	E_{FM-lh}	E_{FM-ll}
$[100]$	23.0	20.7	22.6	20.7
$[110]$	91.4	91.4	91.6	$\mathbf{9.4}_{gs}$
$[111]$	116.0	115.6	116.0	117.7

El sistema estabiliza la menor energía en la configuración $[100]$ bajo la inicialización AFM-ll, es decir, con momentos magnéticos iniciales para Fe y Co de 2 y 1 μ_B respectivamente, alineados antiparalelamente. Para $[110]$ la menor energía se alcanza con la incialización FM-ll, mientras que en $[111]$ se logra con AFM-hl. Los resultados sugieren además que las interacciones Fe-Co son predominantemente AFM en $[100]$, con soluciones FM separadas por $\sim$ 20 meV/$f.u.$. En $[110]$ en cambio, el ordenamiento es FM, con una gran diferencia energética con estados AFM. Si bien el arreglo $[111]$ converge a un estado AFM, las configuraciones FM tienen energías similares (con diferencias de ~ 1 meV), lo cual revela una interacción magnética Fe-Co débil debido a la distancia entre ellos, comparada con las orientaciones $[100]$ y $[110]$ donde Fe y Co están más cerca.

De los momentos magnéticos reportados en la Tabla 3.3, se puede notar que las etiquetas h y l indican los estados iniciales pero no los finales, dado que los momentos magnéticos no necesariamente convergen al valor utilizado en la inicialización y que, como es de esperar en cálculos DFT, varían durante el ciclo autoconsistente buscando minimizar la energía total. La ligera diferencia entre los momentos magnéticos obtenidos para Fe y Co, que para el gs de $[100]$ son de 3.5 y 3.3 μ_B respectivamente, hace que el sistema sea en realidad ferrimagnético con una magnetización por celda no nula, a diferencia de lo observado en STF en donde la magnetización se hace cero cuando $\delta = 0$ [35-38].

Tab. 3.3. Momentos magnéticos de Fe (μ_B/Fe), Co (μ_B/Co) y de la celda unitaria ($\mu_B/u.c.$), ordenamiento magnético, energía relativa a la configuración gs de $[100]$ (ΔE) y band-gap (E_{bg}) para las configuraciones de menor energía de cada orientación Fe-Co, junto con los parámetros de red y grupo de simetría espacial (SG) obtenida bajo una tolerancia de $tol = 0.005$ Å.

	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	Orden	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)
$[100]_{\mathbf{gs}}$	3.52	3.32	0.64	AFM	0.0	0.0
$[110]_{\mathbf{gs}}$	3.50	3.47	8.063	FM	9.4	0.0
$[111]_{\mathbf{gs}}$	3.51	3.37	0.95	AFM	115.3	0.0
	a (Å)	a/c	b/c	Vol (Å^3)	SG	
$[100]_{\mathbf{gs}}$	7.9950	1.0004	1.0000	510.633	P4/mmm	
$[110]_{\mathbf{gs}}$	7.9983	1.0051	1.0051	509.076	P4/mmm	
$[111]_{\mathbf{gs}}$	7.9916	1.0000	1.0000	510.387	Pm$\bar{3}$m	

Las diferencias de energía entre las distintas orientacioens de Fe-Co (ΔE en la Tabla 3.3) sugiere que para una realización experimental del sistema STFC estequiométrico, el material mostraría una predilección para formar arreglos Fe-Co cercanos entre sí, orientados en $[100]$ u orientaciones simétricamente equivalentes. En menor medida se encontrarían arreglos Fe-Co en $[110]$, mientras que orientaciones $[111]$ serían mucho menos probables.

De los resultados presentados en la Tabla 3.3 también podemos notar que STFC con $\delta = 0$ no parece ser un buen candidato a material multiferroico. Su band gap nulo implica un comportamiento metálico para todas las configuraciones, no cumpliendo uno de los requisitos principales para soportar la ferroelectricidad, e impidiendo además la evaluación de la polarización eléctrica mediante la fase de Berry. Por otra parte, las estructuras estabilizadas del sistema pertenecen a los grupos de simetría centrosimétricos P4/mmm y Pm$\bar{3}$m, lo que implicaría que se requeriría otro ingrediente para desarrollar una polarización eléctrica aún si el sistema fuese semiconductor. Como veremos mas adelante, estos obstáculos iniciales desaparecerán al generar vacancias de oxígeno en el sistema.

3.4. STFC con vacancias de oxígeno

Luego de la relajación estructural de cada v_{O}, de todas las inicializaciones antes mencionadas hemos identificado para el análisis aquellas configuraciones que

resultaron con las menores energías. Analizando el band gap (E_{bg}) de cada gs, los clasificamos en gs conductores ($E_{bg} = 0$) y gs semiconductores ($E_{bg} > 0$). Dado que nuestro trabajo tiene por objetivo investigar la polarización eléctrica del sistema y para calcularla es requerido (bajo la Teoría de Moderna de la Polarización) un E_{bg} no nulo, en el caso de las vacancias con un gs conductor hemos incluido en el análisis la solución semiconductora energéticamente más cercana de todas las posibles analizadas en el contexto ya explicado. Detalles de las soluciones excluídas para el análisis se presentan en el Apéndice B.1.

3.4.1. Energías de formación y estabilidad

La estabilidad de cada configuración fue evaluada por medio del análisis de la energía de formación de las vacancias de oxígeno. La energía de formación E_f se define como

$$E_f = E_{v_O} - E_{\delta_0} + N_{v_O}\mu_O \tag{3.2}$$

donde E_{v_O} es la energía total de la estructura deficiente, E_{δ_0} es la energía total de la estructura estequiométrica con la correspondiente orientación del eje Fe-Co ([100], [110] o [111]). N_{v_O} es el número de átomos de oxígeno removidos de la celda, y μ_O es el potencial químico del oxígeno calculado con respecto a la molécula de O_2, es decir $\mu_O = E_{O_2}/2$, con E_{O_2} la energía total de una molécula O_2 aislada [163]. Debemos tener en cuenta que los funcionales LDA/GGA tienden a sobreestimar la energía de enlace de O_2, por lo que es necesario aplicar una corrección a la energía E_{O_2}. Esta corrección, de 1.36 eV para el funcional PBE, es obtenida por medio del ajuste de las entalpías de formación para una serie de óxidos y su comparación con los valores determinados experimentalmente [164, 165].

La Figura 3.9 muestra las energías de formación E_f de cada configuración δ_{01} y δ_{02}. De cada vacancia, se indica la E_f correspondiente a su solución de menor energía (gs). La mayoría de las vacancias tiene como gs un estado semiconductor (círculos naranja). En los casos en que la vacancia tiene un gs conductor (diamantes azules) se muestra también la solución semiconductora energéticamente más cercana.

Las vacancias que coordinan a Fe, Co, o ambos, son en general más estables que las v_O coordinadas sólo por átomos de Ti, con una E_f entre $\sim 0.8 - 1$ eV menor, en concordancia con estudios similares en STF y STC que muestran una

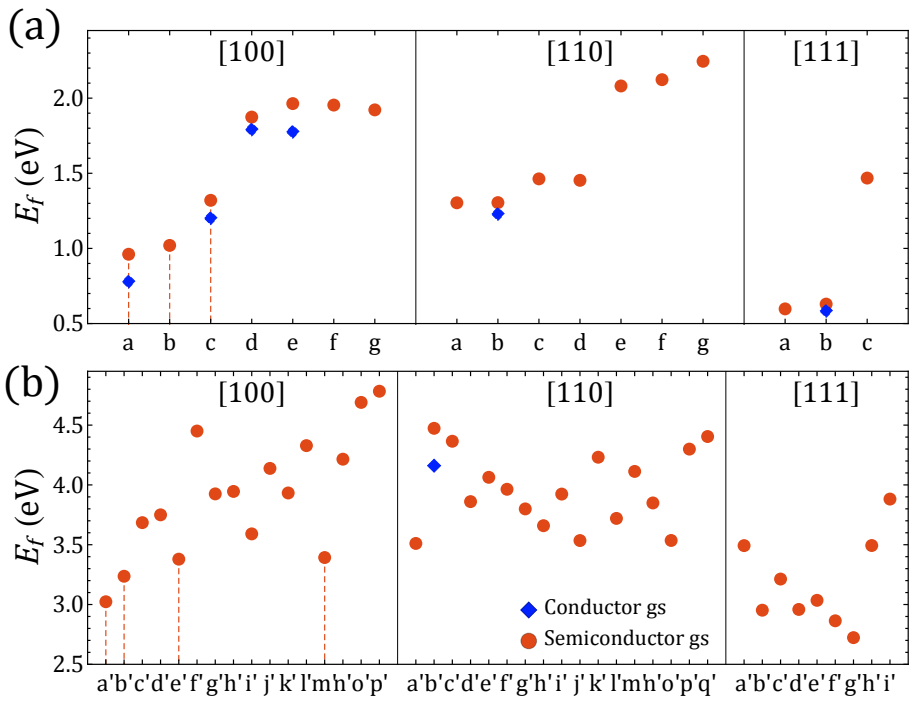

Fig. 3.9. Energías de formación E_f correspondientes a los gs para cada configuración de δ_{01} (a) y δ_{02} (b). En los casos en que un estado conductor (Conductor gs) tiene menor energía que uno semiconductor (Semiconductor gs), se indica también la E_f del estado semiconductor energéticamente más cercano. Las letras corresponden a las configuraciones indicadas en las Figuras 3.1 (δ_{01}), 3.2 y 3.3 (δ_{02}).

tendencia de las v_O a ubicarse cerca de los átomos Fe/Co. Las E_f revelan que una vez distribuidos los cationes Fe/Co, sería más probable encontrar v_O al rededor de partes Fe-Co orientados en $[100]$ o $[111]$, en lugar de $[110]$ donde su energía de formación es mayor.

Sin embargo, la energía total de las configuraciones $[100]$ es más baja por al menos ~ 0.2 eV para δ_{01}, y ~ 0.6 eV para δ_{02}. Las diferencias de energía para el sistema δ_0 favorecen la formación de pares Fe-Co orientados en $[100]$ en ~ 0.1 eV con respecto a $[110]$, y ~ 0.9 eV respecto a $[111]$, por lo que si la presión de oxígeno durante la deposición es disminuida progresivamente, la perovskita contendría mayoritariamente configuraciones $[100]$.

Estas tendencias nos permiten enfocar el análisis a los estados semiconductores de $[100]$, lo cual está en concordancia con resultados híbridos [49]. Por lo tanto, de aquí en adelante analizaremos los parámetros de orden magnéticos y eléctricos de las configuraciones deficientes $[100]$ de menor energía de formación, las cuales están indicadas por líneas punteadas en la Figura 3.9. Para δ_{01} consideramos tres

gs semiconductores, $[100]_a$, $[100]_b$ y $[100]_c$, mientras que para δ_{02} consideramos cuatro: $[100]_{a'}$, $[100]_{b'}$, $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$.

3.4.2. Propiedades magnéticas y análisis de densidad de estados

En la Tabla 3.4 se presentan algunas de las propiedades magnéticas de las soluciones semiconductoras para sistemas con deficiencia de oxígeno, tales como momentos magnéticos locales de los iones Fe/Co y el momento magnético neto de la celda, junto con el band-gap y la energía de cada vacancia relativa a la configuración de más baja energía para cada δ (vacancias $[100]_a$ y $[100]_{a'}$ para δ_{01} y δ_{02} respectivamente). El sistema relaja a un orden FM en la configuración de menor energía, con ordenamientos AFM como soluciones exitadas, tanto en δ_{01} como en δ_{02}. Los iones Fe y Co tienden a estabilizar estados de alto-espín, con momentos magnéticos levemente mayores en $[100]_a$ comparado con $[100]_{a'}$.

Tab. 3.4. Momentos magnéticos de Fe (μ_B/Fe) y Co (μ_B/Co), momento magnético por celda unitaria ($\mu_B/u.c.$), ordenamiento magnético, energía relativa a la configuración de menor energía (ΔE) y band-gap (E_{bg}) para las configuraciones $[100]_{a,b,c}$ de δ_{01} y $[100]_{a',b',e',m'}$ de δ_{02}.

	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	Orden	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)
$[100]_a$	4.10	3.43	8.90	FM	0.0	0.37
$[100]_b$	3.36	2.90	0.83	AFM	7.4	0.36
$[100]_c$	4.12	3.32	0.90	AFM	44.9	0.64
$[100]_{a'}$	3.64	2.87	7.02	FM	0.0	1.14
$[100]_{b'}$	4.07	2.85	0.88	AFM	26.6	1.53
$[100]_{e'}$	4.09	2.92	6.84	FM	44.5	1.31
$[100]_{m'}$	4.08	2.87	2.84	AFM	46.2	1.78

La Figura 3.10 muestra la densidad de estados total obtenida para las configuraciones δ_{01} junto con las proyecciones de los orbitales $t_{2g} - e_g$ de los cationes Fe y Co. La descomposición de la densidad de estados en los orbitales $t_{2g} - e_g$ permite estimar las ocupaciones de estos estados y, contrastando con los momentos magnéticos de cada catión, encontrar cuales son los estados de valencia más factibles (de acuerdo a la Tabla 1.1). Al comparar las densidades $t_{2g} - e_g$ con las proyecciones en orbitales spd en el rango entre -11 y -5.5 eV, podemos

notar que las contribuciones s y p a las proyecciones $t_{2g} - e_g$ son pequeñas, verificando que los picos de $t_{2g} - e_g$ provienen efectivamente de orbitales los orbitales d.

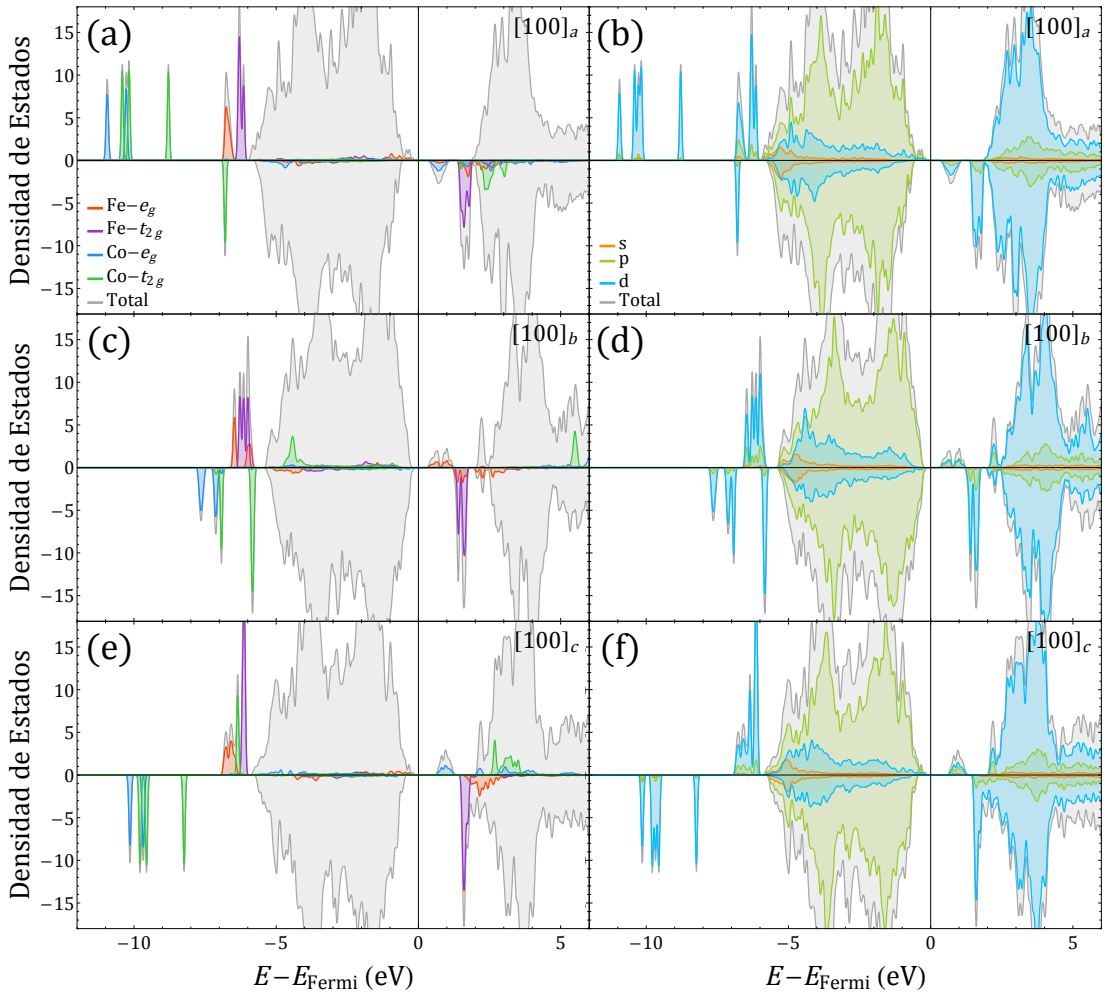

Fig. 3.10. Densidad de estados de las configuraciones δ_{01}: (a,b) $[100]_a$, (c,d) $[100]_b$, y (e,f) $[100]_c$. Se muestra la densidad de estados total, las proyecciones $t_{2g} - e_g$ (izquierda) y la descomposición en orbitales spd (derecha).

En $[100]_a$ se pueden observar 4 estados Co$-t_{2g}$ y 2 Co$-e_g$ bien separados bajo la energía de Fermi, mientras que los de Fe no están resueltos completamente, sugiriendo una ocupación $t_{2g}^3 e_g^2$. Las proyecciones $t_{2g} - e_g$ sugieren que Co se encuentra en un estado Co^{3+} de alto-espín con ocupaciones $t_{2g}^4 e_g^2$, mientras que Fe, con $t_{2g}^3 e_g^2$, sería un Fe^{3+} en alto-espín, lo cual es consistente con los momentos magnéticos obtenidos (presentados en la Tabla 3.4). $[100]_c$ tiene una ocupación similar a $[100]_a$ pero con una polarización invertida en los orbitales de Co, como se puede apreciar en la Figura 3.10c, lo que corresponde a un ordenamiento

AFM entre Fe y Co. La ocupación de los orbitales $t_{2g} - e_g$ de $[100]_c$ indica que sus iones también están en estados Fe^{3+} y Co^{3+} alto-espín.

Por otro lado en $[100]_b$, donde la vacancia se encuentra coordinando a Fe, las ocupaciones $t_{2g} - e_g$ son menos claras. Los tres orbitales Fe-t_{2g} parecen estar semillenos al igual que en $[100]_a$ y $[100]_c$, sin embargo su menor momento magnético de $\sim 3.36\ \mu_B$ sugiere un estado Fe^{4+} alto-espín en lugar de uno Fe^{3+}. El Co en cambio parece tener una ocupación de $t_{2g}^5 e_g^2$ que correspondería a un Co^{2+} en alto-espín, lo cual es soportado por su momento magnético de $\sim 2.91\ \mu_B$ ligeramente menor al valor ideal de $3\ \mu_B$ de dicha ocupación.

La diferencia en los patrones de ocupación de los sub-orbitales $3d$ de ambos cationes refleja la sensibilidad de cada uno respecto a su entorno local; la ocupación de Fe se asemeja a la de una simetría cúbica aún cuando este se encuentre coordinado por una v_O, mientras que Co responde cambiando los niveles de sus orbitales d, dependiendo de la ubicación de la vacancia. La estabilización de estados de Co alto-espín es similar a lo que ocurre en $SrCoO_{3-\delta}$, donde se observa una transición Co^{4+} espín-intermedio $\Rightarrow$ Co^{4+} alto-espín al aumentar δ [166].

Con la creación de una segunda vacancia se puede apreciar un aumento considerable del band-gap, pasando de estar en un rango entre 0.36 y 0.65 eV en δ_{01}, a estar entre 1.14 y 1.78 eV para δ_{02}. Este aumento se debe, en parte, a la desaparición de los estados tipo aceptor de las configuraciones δ_{01}, los cuales se pueden ver alrededor de energías de ~ 1 eV sobre el nivel de Fermi (Figura 3.10), no así en las densidades de estados para δ_{02} mostradas en la Figura 3.11.

Las ocupaciones en $[100]_{a'}$ son de Fe^{2+} ($t_{2g}^3 e_g^3$) y Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$). Esta distribución de valencias puede ser interpretada de manera intuitiva desde el punto de vista de la remoción de los átomos de O. En el sistema estequiométrico $[100]$, ambos O de la cadena Fe-O-Co-O participaban de enlaces covalentes con los átomos de Fe y Co, aceptando $2e$ cada O. Al quitar estos O del sistema dos de estos electrones se localizan en Fe, y el otro par en Co, reduciendo las valencias de ambos cationes de $4+$ a $2+$.

Como se puede deducir de los momentos magnéticos de la Tabla 3.4, las ocupaciones de las otras tres configuraciones de δ_{02} son un poco distintas a las de $[100]_{a'}$. Esto es confirmado por las densidades de estados mostradas en la Figura 3.11, que sugieren ocupaciones de $t_{2g}^3 e_g^2$ para Fe^{3+} y $t_{2g}^5 e_g^2$ para Co^{2+} en

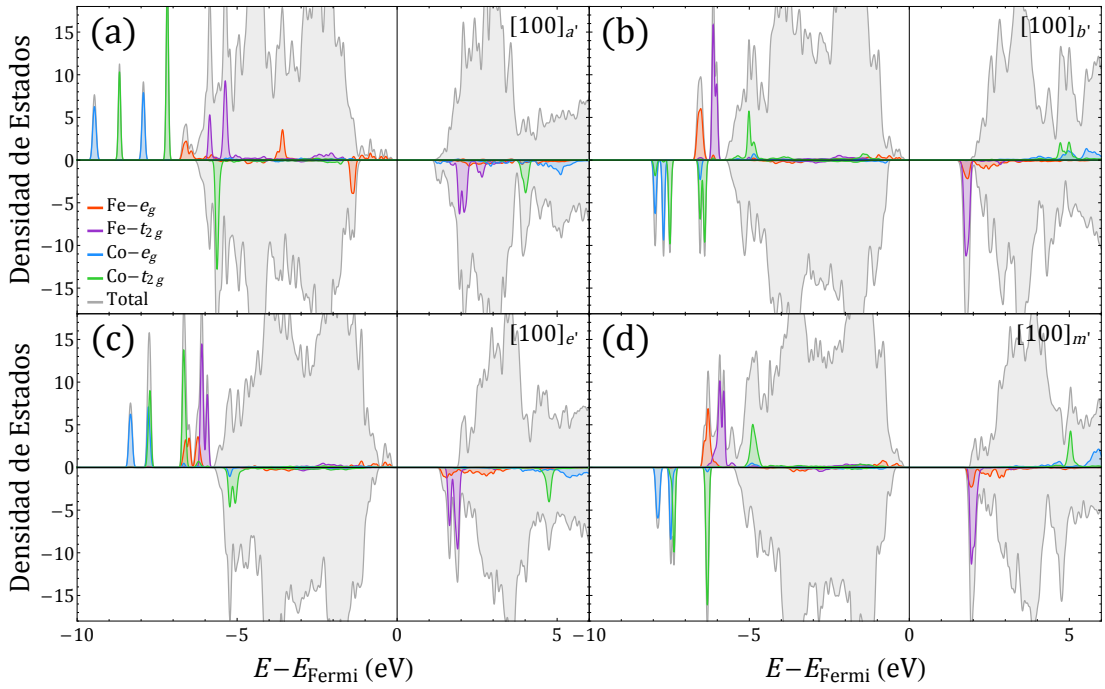

Fig. 3.11. Densidad de estados total y las proyecciones $t_{2g} - e_g$ Fe/Co de las configuraciones δ_{02}: (a) $[100]_{a'}$, (b) $[100]_{b'}$, (c) $[100]_{e'}$ y (d) $[100]_{m'}$.

los tres casos. Otra diferencia de estas tres configuraciones respecto a $[100]_{a'}$ se encuentra en la ocupación de los orbitales $3d$ de los átomos Ti_1 y Ti_2, indicados en el inset de la Figura 3.12a. Como se ve en la misma figura, en $[100]_{a'}$ dichos átomos no están magnetizados y corresponden a valencias Ti^{4+} (al igual que para configuraciones δ_{01}), sin embargo en $[100]_{b'}$ se observan picos en ~ -1 y ~ -5.2 eV en los orbitales de Ti_1 asociados a la ocupación de un electrón desapareado, convirtiendo a este átomo en un Ti^{3+} que tiene un momento magnético local de $\sim 1\ \mu_B$. De manera similar, tanto en $[100]_{e'}$ como en $[100]_{m'}$ el átomo Ti_2 cuenta con ocupaciones asociadas a una valencia de Ti^{3+}. Resumiendo, en tres de las cuatro configuraciones estudiadas, $[100]_{b'}$, $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$, los cationes Fe/Co se encuentran en estados Fe^{3+}/Co^{2+} y están acompañados por un Ti^{3+} que aporta con $\sim 1\ \mu_B$ a la magnetización total.

Cabe notar que de las distribuciones de valencias encontradas para δ_{02}, solo Fe^{2+}/Co^{2+} en $[100]_{a'}$ corresponde a una de las inicializaciones contempladas en la Tabla 3.1. Esto se debe a que las inicializaciones fueron deducidas de la ecuación de neutralidad de la celda (ecuación 3.1) considerando cargas $4+$ para Ti. Al adaptar dicha ecuación para considerar la posibilidad de que uno de los Ti tenga carga $3+$, podemos comprobar que la neutralidad también se cumple

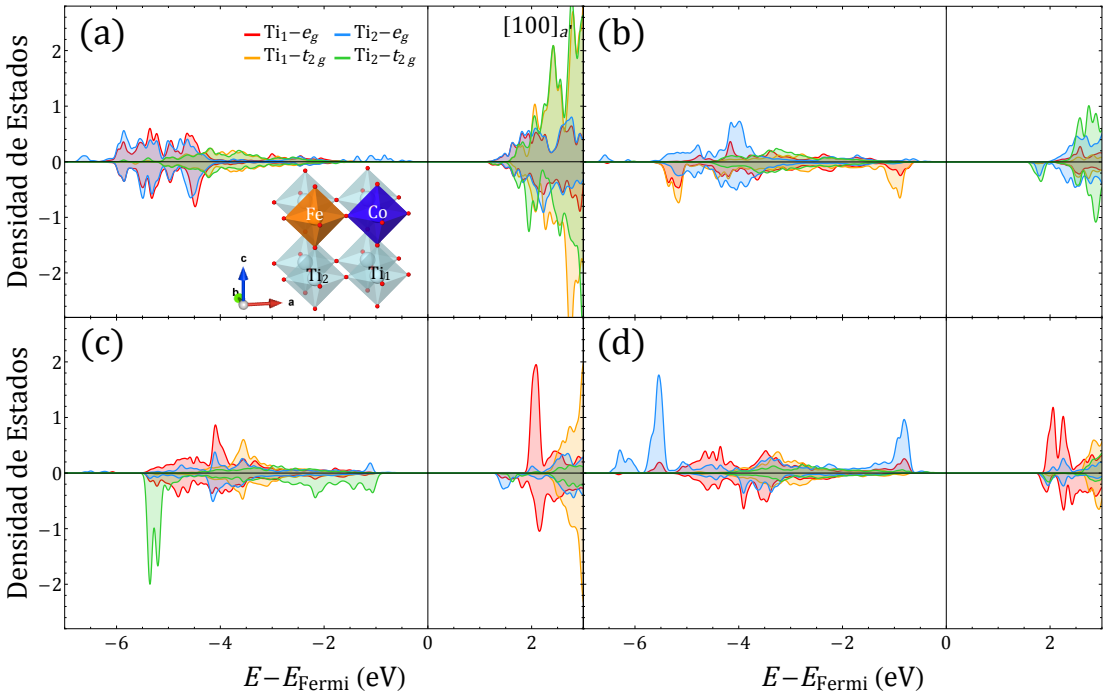

Fig. 3.12. Densidad de estados $t_{2g} - e_g$ de los átomos Ti_1 y Ti_2 de las configuraciones δ_{02}: (a) $[100]_{a'}$, (b) $[100]_{b'}$, (c) $[100]_{e'}$ y (d) $[100]_{m'}$.

desde el punto de vista de las cargas de valencia de las tres configuraciones restantes.

El efecto de la magnetización de un átomo de Ti se puede observar al comparar $[100]_{b'}$ con $[100]_{e'}$ en la Tabla 3.4. La magnetización local de Fe y Co es igual en ambas estructuras, sin embargo la magnetización de la celda difiere en $2\ \mu_B$ debido a polarizaciones opuestas entre los Ti^{3+}. La magnetización de estos Ti parece tener además un efecto importante en la polarización eléctrica del sistema durante procesos de migración de vacancias, lo cual analizaremos más adelante en la sección 3.4.4.3.

3.4.3. Simetrías y redistribución de la densidad de carga

Los parámetros de red y el volumen de las estructuras para δ_{01} y δ_{02}, junto con los respectivos grupos de simetría espacial (SG) a los que pertenecen, son presentados en la Tabla 3.5. Los SG fueron obtenidos mediante el software `pymatgen` [144] para tolerancias (tol) de 0.02 Å y 0.04 Å.

Tab. 3.5. Parámetros estructurales y grupo de simetría espacial (SG) de las configuraciones δ_{01} y δ_{02} seleccionadas. El SG fue obtenido bajo dos tolerancias (tol) distintas, de 0.02 y 0.04 Å.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	SG ($tol = 0.02$ Å)	SG ($tol = 0.04$ Å)
$[100]_a$	8.037	7.955	8.010	512.083	Pmm2	Pmm2
$[100]_b$	8.040	7.994	8.038	516.621	Pmm2	Pmm2
$[100]_c$	7.992	8.015	8.019	513.670	Pmm2	Pmm2
$[100]_{a'}$	7.926	8.046	8.046	513.122	P4/mmm	P4/mmm
$[100]_{b'}$	8.107	8.036	8.009	521.649	Pm	Pm
$[100]_{e'}$	7.968	8.103	8.048	519.647	Pm	Pmm2
$[100]_{m'}$	8.035	8.104	7.956	518.072	Pm	Pmm2

Las tres configuraciones δ_{01} estudiadas poseen una estructura ortorrómbica de simetría Pmm2. En Pmm2 dos de los ejes cristalográficos presentan simetría de reflexión, y en estos tres casos, el eje que no posee esta simetría es el eje que define la v_O, es decir, los ejes B-v_O-B donde B=Fe, Co o Ti. En $[100]_a$ la v_O se crea entre Fe y Co, los cuales responden distanciándose de esta a lo largo de Fe-Co debido a una mayor repulsión electrostática previamente apantallada por el átomo de O. Esto a la vez a la vez quiebra la simetría que existía en la cadena Fe-O-Co-O en $\delta = 0$, como se ilustra en la Figura 3.13 con la supresión de los planos de reflexión perpendiculares a Fe-Co. De manera similar en $[100]_b$ y $[100]_c$ la vacancia se encuentra entre Fe-Ti y Co-Ti respectivamente (Figura 3.14), las cuales de igual modo incrementan las distancias Fe-Ti y Co-Ti, pero en estos casos se pierde la simetría de reflexión en el eje z (eje paralelo a Fe-v_O-Ti y Co-v_O-Ti).

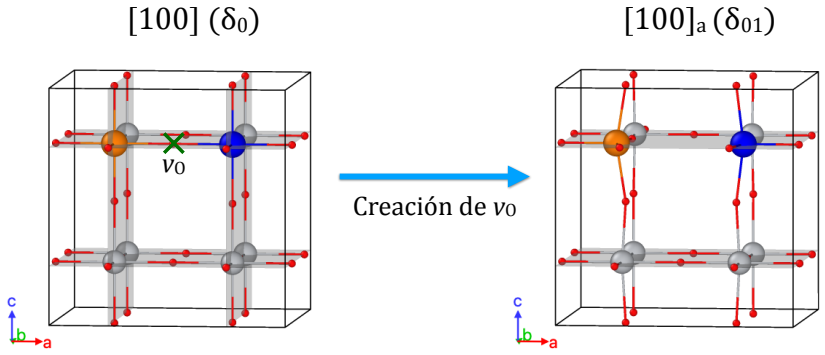

Fig. 3.13. Estructura cristalina de $[100]$ y $[100]_a$. Se indican planos de reflexión en cada estructura (se omiten los planos perpendiculares a y para mayor claridad). La creación de v_O rompe la simetría de reflexión en x, eliminando los planos verticales.

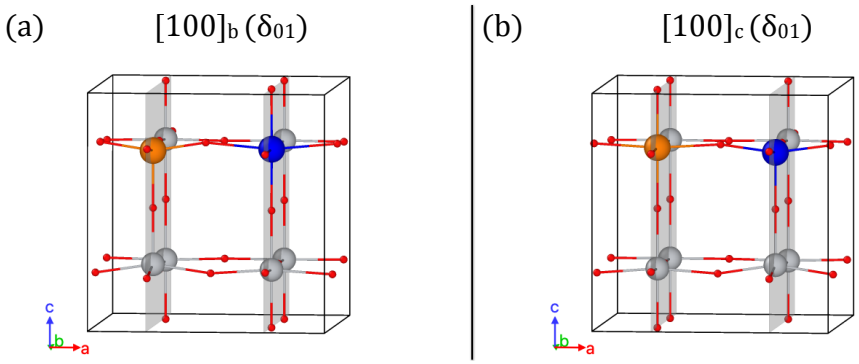

Fig. 3.14. Estructura cristalina de $[100]_b$ y $[100]_c$. Se indican planos de reflexión en cada estructura (se omiten los planos perpendiculares a y para mayor claridad).

Al generar una nueva vacancia y crear las configuraciones δ_{02}, las simetrías pueden romperse aún más así como llegar a restaurar alguna. En la Figura 3.15 se observa como se puede crear $[100]_{a'}$ a partir de $[100]_a$, al quitar el átomo de oxígeno ubicado entre Fe y Co, resultando en una cadena Fe-v_O-Co-v_O. Los átomos de Fe y Co en $[100]_{a'}$ recuperan posiciones de alta simetría, con lo que la estructura adquiere la simetría tetragonal P4/mmm. Esta es una simetría que contiene centros de inversión por lo que vuelve a la estructura en una estructura no-polar (paraelétrica), como veremos en la sección 3.4.4 al analizar la polarización eléctrica de estos sistemas.

En los casos de $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$ la simetría obtenida con $tol = 0.02$ Å es Pm, sin embargo al relajar ligeramente la tolerancia a $tol = 0.04$ Å se encuentra el grupo de simetría Pmm2, lo cual indica una desviación leve de las coordenadas atómicas respecto al grupo de mayor simetría Pmm2. La cercanía de $[100]_{e'}$ a Pmm2 puede ser comprendida al notar que esta configuración puede ser obtenida desde $[100]_b$

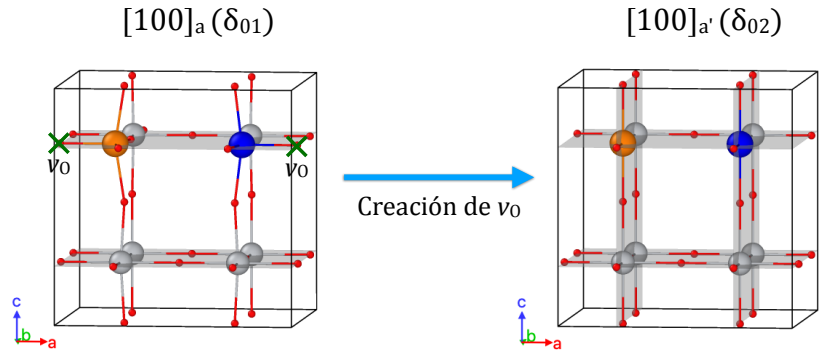

Fig. 3.15. Estructura cristalina de $[100]_a$ y $[100]_{a'}$ y planos de reflexión de cada estructura (omitiendo los planos perpendiculares a y para mayor claridad). Al crear otra v_O en $[100]_a$, el sistema recobra la simetría de reflexión en x.

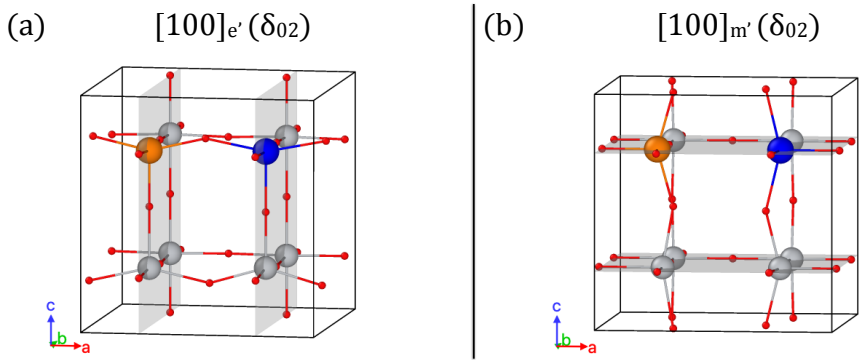

Fig. 3.16. Estructura cristalina de $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$. Los planos de reflexión en cada estructura corresponden a la simetría Pmm2 obtenida con $tol = 0.04$ Å (se omiten los planos perpendiculares a y para mayor claridad).

quitando el O que está entre Co-Ti (comparar Figuras 3.16a y 3.14a), como desde $[100]_c$ al quitar el O entre Fe-Ti (comparar Figuras 3.16a y 3.14b). Al quitar estáticamente (sin considerar relajaciones estructurales) dichos oxígenos de las estructuras de $[100]_b$ o de $[100]_c$ la simetría Pmm2 se mantiene, sin embargo al permitir la relajación de la estructura, ésta termina en una simetría Pm cercana a la Pmm2 inicial. De manera similar $[100]_{m'}$ puede ser generado desde $[100]_a$ al remover el oxígeno ubicado en el Ti-O-Ti adyacente a la cadena Fe-v_O-Co (comparar Figuras 3.16b y 3.13).

Finalmente, la estructura de $[100]_{b'}$ es caracterizada por el grupo de simetría Pm, cuya única operación de simetría relevante es la de reflexión en y. Aquí las vacancias suprimen todas las demás simetrías y generan complejos patrones de rotación y distorsiones de los octaedros (completos e incompletos) similares a las observadas en la fase antiferrodistorsiva de STO (ver Figura 3.17 y Figura 1.6a), sin embargo a diferencia de STO, estas rotaciones sí permitirían

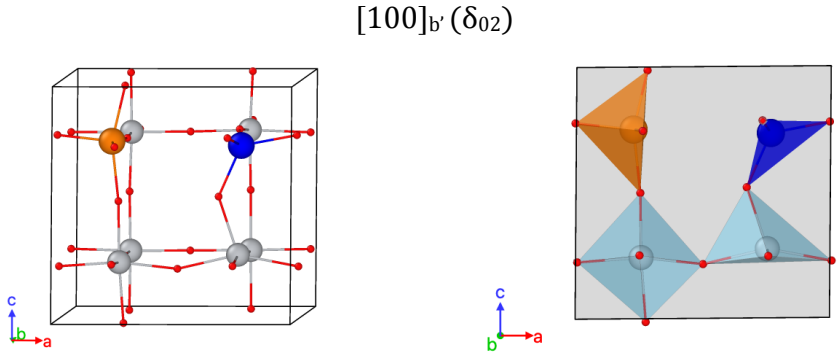

Fig. 3.17. Estructura cristalina de $[100]_{b'}$ (izquierda) y poliedros de coordinación desde una vista perpendicular al plano de simetría (derecha).

generar una polarización eléctrica que en este caso tendría lugar en el plano $x - z$.

En la Figura 3.18 se muestran las estructuras no-centrosimétricas resultantes de las configuraciones δ_{01} $[100]_a$ y $[100]_c$, superpuestas sobre las proyecciones de la redistribución de densidad de carga respectivas que resultan de la creación de las vacancias. La redistribución de carga es calculada como

$$\Delta\rho = \rho(\delta_{01}) - \rho(\delta_0) + \rho(O_{\text{Removido}}) \tag{3.3}$$

donde $\rho(\delta_{01})$ y $\rho(\delta_0)$ son las densidades de carga de una configuracion de vacancia δ_{01} y del sistema estequiométrico $[100]$, y $\rho(O_{\text{Removido}})$ es la densidad de carga de un átomo de O aislado cuya posición es la del O removido en δ_{01}.

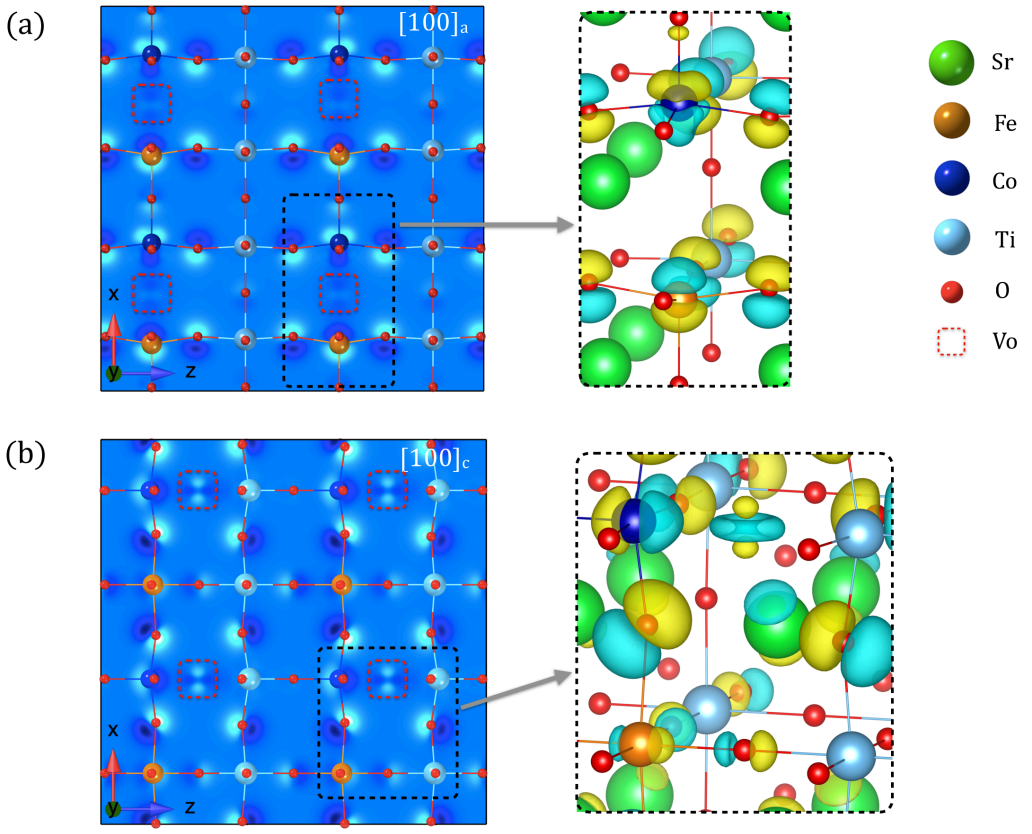

Fig. 3.18. Redistribución de carga proyectada sobre los planos formados por Fe, Co y v_{O} (izquierda), redistribución de carga 3D (derecha), para configuraciones $[100]_a$ (a) y $[100]_c$ (b). La acumulación/reducción de carga ($\Delta\rho$ positivo/negativo) es representada por colores azul-claro/azul-oscuro (izquierda) y lóbulos amarillos/celestes (derecha).

La no-centrosimetría es detonada por los defectos Fe-v_{O}-Co y Co-v_{O}-Ti (y Fe-v_{O}-Ti en el caso de $[100]_b$), los cuales presentan diferentes patrones de redistribución de carga en sus entornos locales, provocado por las distintas electronegatividades de Fe y Co y la estabilización de ocupaciones de orbitales $3d$ diferentes a las de δ_0, así como por sus radios iónicos y el ordenamiento que tienen en la perovskita.

En $[100]_a$ y $[100]_c$ vemos el *off-centering* de los pares Fe-Co y Co-Ti, respectivamente. Además se observa que los O más cercanos a v_{O} (que coordinan a Fe y Co en $[100]_a$ y a Co y Ti en $[100]_c$) tienden a desplazarse en dirección a la misma, provocando el doblamiento de los octaedros incompletos de coordinación O_5. El desplazamiento opuesto de los metales de transición, que tienen una carga neta positiva, relativo a dichos O (carga neta negativa), dan indicios de la generación de una polarización eléctrica local a lo largo de las direcciones paralelas a los ejes definidos por Fe-v_{O}-Co y Co-v_{O}-Ti en cada caso. Al ser Fe y Co átomos distintos la redistribución de carga en $[100]_a$ es asimétrica a lo largo de la dirección Fe-v_{O}-Co. Lo mismo ocurre en $[100]_c$ debido a diferencias entre Co y Ti, generando una redistribución asimétrica en la dirección Co-v_{O}-Ti. En cambio, en las direcciones perpendiculares a los ejes definidos por las vacancias la redistribución de carga es simétrica, lo que indica una ausencia de polarización en esas direcciones. Dichas simetrías y asímetrias de las cargas son un reflejo de la simetría cristalina Pmm2 de las estructuras $[100]_a$ y $[100]_c$ que, como se mencionó anteriormente, no presentan simetría de reflexión en los ejes definidos por las vacancias. En la siguiente sección veremos que estos ejes son los ejes primordiales en los que el sistema es capaz de desarollar una polarización eléctrica.

3.4.4. Polarización eléctrica de STFC

La polarización eléctrica está definida por $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_{ion} + \boldsymbol{P}_{elec} + \boldsymbol{P}_q$, donde $\boldsymbol{P}_{ion}$ y $\boldsymbol{P}_{elec}$ son las contribuciones iónica y electrónica respectivamente. $\boldsymbol{P}_q = e\boldsymbol{R}/V$ es el *cuanto* de polarización, con V el volumen de la celda y $\boldsymbol{R}$ es un vector de la red. Como ha sido discutido en la sección 2.2.4.5, $\boldsymbol{P}$ es la polarización *formal* del sistema, y forma un *lattice* o red de valores cuya separación en cada dirección está determinada por $\boldsymbol{P}_q$. El procedimiento utilizado para obtener la polarización formal a partir de los datos de VASP se encuentra detallado en el Apéndice A.2.

En cálculos típicos para el estudio de la ferroelectricidad, la polarización espontánea se obtiene de la diferencia entre la polarización un estado polarizado y un estado centrosimétrico de referencia, o bien entre dos estados polarizados con polarizaciones opuestas, utilizando usualmente cálculos intermedios que conectan las estructuras de interés con el fin de resolver la incertidumbre asociada a la naturaleza de multivaluación de la polarización. En el caso de STFC, las configuraciones deficientes estudiadas no tienen una estructura centrosimétrica cercana que pueda usarse de referencia (a excepción de $[100]_{a'}$ que es centrosimétrica). Se podría suponer que las estructuras estequiométricas, dado que son centrosimétricas, podrían ser utilizadas como referencia para resolver el valor de la polarización en sistemas deficientes, sin embargo, dos problemas surgen al intentar llevar esto a cabo. El primero es que todas las configuraciones de δ_0 resultan en estados conductores, por lo que la polarización no puede ser evaluada. El segundo problema es que incluso si se pudiese calcular la polarización de δ_0, no es posible conectar estas estructuras con las configuraciones deficientes mediante una transforma continua dado que el número de átomos y electrones es distinto, por lo que se vuelve imposible obtener cambios de polarización que no dependan de $\boldsymbol{P}_q$.

En este trabajo hemos adoptado un enfoque distinto, buscando identificar posibles caminos que conecten las diferentes configuraciones de vacancias dentro de un mismo δ mediante la migración de iones de oxígeno. Este enfoque nos permite resolver la incertidumbre del cuanto de polarización para los cambios de polarización asociados a los caminos de migración. Desde el punto de vista experimental, esto correspondería a una situación donde el material ya ha sido sintetizado y mantiene una deficiencia de oxígeno constante, en cuyo caso sería factible la redistribución de vacancias por medio de procesos de migración de oxígeno, los cuales han sido estudiados en otros oxídos y pueden ser mediados por diversos mecanismos [167-170].

3.4.4.1. Polarización en sistemas δ_{01}

Antes de estudiar los diferentes caminos de migración, analizaremos las redes de polarización de las configuraciones de la Tabla 3.4. En las Figuras 3.19 y 3.20 se muestra la polarización formal $\boldsymbol{P}$ para las tres vacancias de δ_{01}. La primera observación a destacar de estos gráficos es que en los tres casos, la polarización es simétrica respecto al eje y. Esto responde al hecho de que cada v_{O} rompe la

simetría de reflexión en las direcciones x o z, preservando la simetría en el eje y, por lo que la polarización debiese encontrarse mayoritariamente en el plano $x - z$.

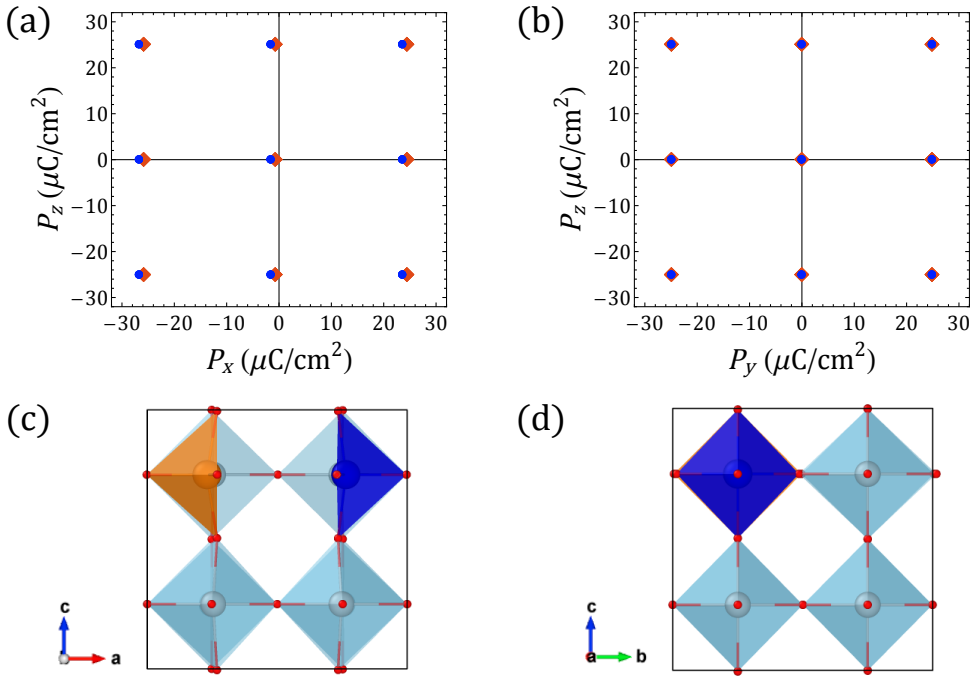

Fig. 3.19. (a,b) Proyecciones $x - z$ y $x - y$ de la polarización $\boldsymbol{P}$ de la configuración $[100]_a$. Se indican resultados obtenidos por la fase de Berry (círculos azules) y por el modelo de cargas puntuales, con cargas de Fe y Co de $3+$ (diamantes naranjos). (c,d) Vistas de la estructura cristalina de $[100]_a$ (omitiendo átomos de Sr) correspondientes a las proyecciones de (a,b).

En el caso de $[100]_a$ la red de $\boldsymbol{P}$ no es simétrica respecto a x debido a que v_{O} se encuentra en el eje Fe-Co. La ocupación de los orbitales $t_{2g}e_g$ de Fe y Co sugiere que estos se encuentran en estados de valencia $3+$ cada uno. Podemos usar esta información para construir un modelo de cargas puntuales (*point charge model* o PCM) basado en la ecuación 2.141, a partir de las posiciones (relajadas) de todos los iones de la celda y asignándoles cargas iguales a la valencia de cada ión, es decir, utilizando cargas de $+2$, $+4$ y -2 para Sr, Ti y O respectivamente, y en este caso cargas $+3$ para Fe y Co de acuerdo al análisis de ocupación $t_{2g}e_g$. La polarización del PCM tiene una diferencia de ~ 1 μC/cm^2 con respecto a la polarización obtenida por medio de la fase de Berry, las cuales se muestran en la Figura 3.19, donde la diferencia se debe a la naturaleza cuántica que el modelo PCM, por construcción, no considera.

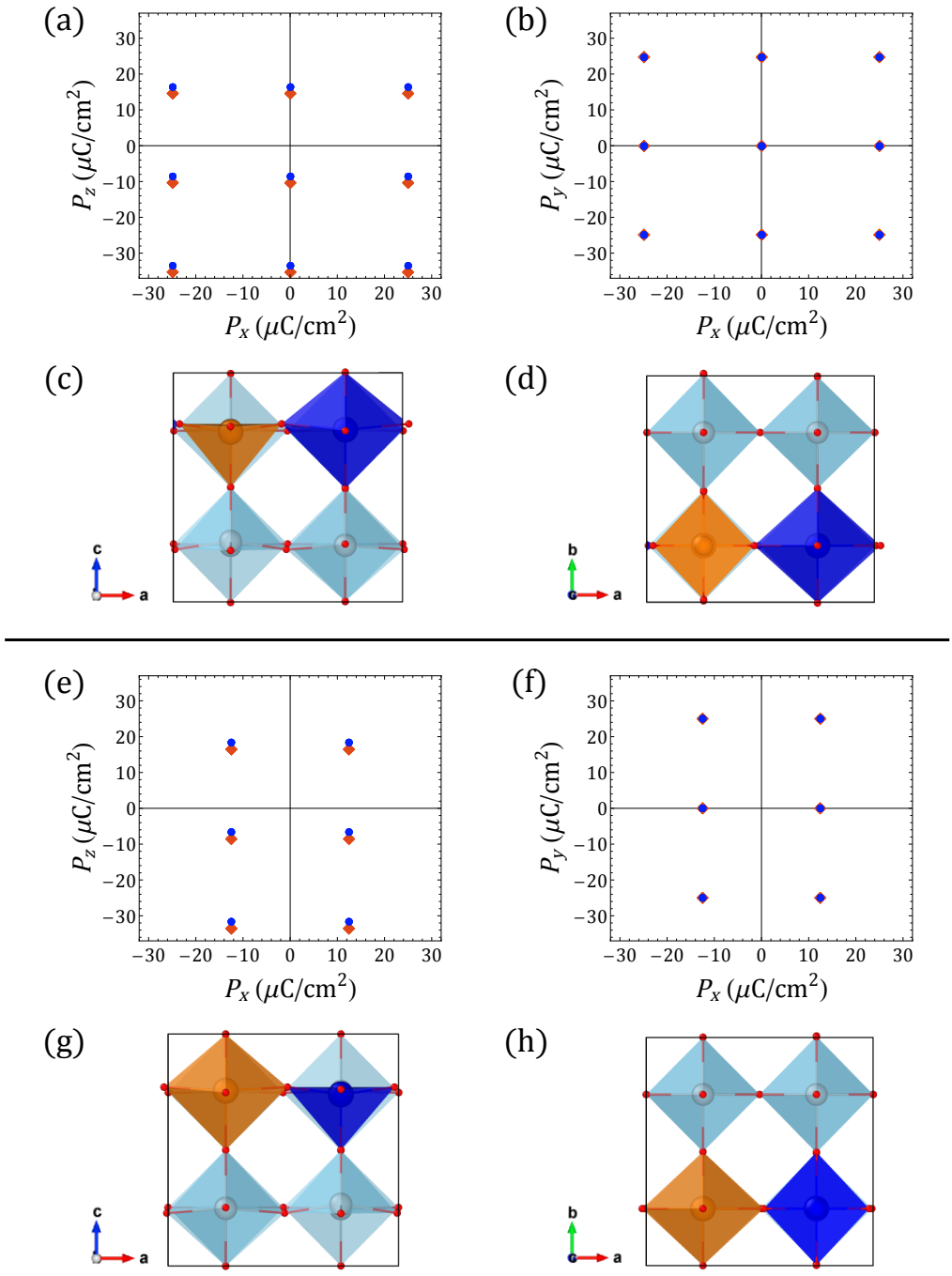

Fig. 3.20. (a,b) Proyecciones $x-z$ y $x-y$ de la polarización $\boldsymbol{P}$ de la configuración $[100]_b$. Se indican resultados obtenidos por la fase de Berry (círculos azules) y por el modelo de cargas puntuales, con cargas de Fe y Co de $4+$ y $2+$ respectivamente (diamantes naranjos). (c,d) Vistas de la estructura cristalina de $[100]_b$ (omitiendo átomos de Sr) correspondientes a las proyecciones de (a,b). (e-h) Misma información que en (a-d) pero para la configuración $[100]_c$ y utilizando cargas de Fe y Co de $3+$ para el modelo de cargas puntuales.

En las configuraciones $[100]_b$ y $[100]_c$, ambas vacancias rompen la simétria de reflexión en la dirección z, por lo que $\boldsymbol{P}$ responde de la misma manera, como se ilustra en las Figuras 3.20a y 3.20e respectivamente. Sin embargo, a pesar de que en ambos casos la simetría de reflexión en x se preserva, sus componentes P_x difieren: en $[100]_b$ la polarización está centrada en $P_x = 0$, mientras que en $[100]_c$ la componente P_x contiene los valores $\pm P_{q,x}/2$, donde $P_{q,x}$ es la componente x del cuanto de polarización de $[100]_c$, lo cual corresponde a una solución diferente que igualmente obedece la simetría de reflexión en esa dirección (como fue discutido en la sección 2.2.4.5). Características similares se encuentran al comparar las redes de $\boldsymbol{P}$ en las perovskitas $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$; ambas son estructuras centrosimétricas cúbicas, pero en $SrTiO_3$ la polarización está centrada en $\boldsymbol{P} = 0$, mientras que en $LaAlO_3$ la polarización contiene los valores $\pm \boldsymbol{P}_q^{LAO}/2$, con $\boldsymbol{P}_q^{LAO}$ el cuanto de polarización respectivo a $LaAlO_3$ [171, 172]. Esta diferencia radica en un ordenamiento distinto de las cargas de valencia de cada estructura: en $SrTiO_3$ las valencias son Sr^{2+} y Ti^{4+} mientras que en $LaAlO_3$ son La^{3+} y Al^{3+}. En STFC esto se manifiesta en valencias diferentes de los cationes de Fe y Co para cada configuración de vacancia; en $[100]_c$ estos cationes siguen la misma ocupación que en $[100]_a$, es decir Fe^{3+} y Co^{3+}, pero en $[100]_b$ el análisis de la densidad de estados sugiere valencias de Fe^{4+} y Co^{2+}, lo cual es soportado por la polarización de PCM utilizando dichas cargas, cuyas componentes P_z difieren de los resultados de la fase de Berry en ~ 1.8 $\mu C/cm^2$ y ~ 1.9 $\mu C/cm^2$, para $[100]_b$ y $[100]_c$ respectivamente. El modelo PCM ayuda a observar el efecto que tiene la distribución de valencias de Fe/Co. Por ejemplo, al cambiar los cationes Fe^{3+} y Co^{3+} de $[100]_c$ por Fe^{4+} y Co^{2+}, se obtendrían valores (no mostrados) de $\boldsymbol{P}$ centrados en $P_x = 0$ debido al reordenamiento de cargas a lo largo del eje Fe-Co.

En la Figura 3.21 se muestran superpuestas las proyecciones $x - z$ de $\boldsymbol{P}$ de las vacancias δ_{01}. Sin contar con la información de caminos particulares que unan estas configuraciones entre sí, sólo es posible aseverar que la polarización efectiva $\Delta\boldsymbol{P}$, asociada a una transición entre dos vacancias distintas, está restringida por los valores que conforman las redes de $\boldsymbol{P}$ de cada configuración involucrada, asumiendo que el sistema es aislante a lo largo de todo el camino. A modo de ejemplo, en la misma figura se indican con flechas algunos de los valores que podría adoptar $\Delta\boldsymbol{P}$ si el sistema transitara desde la configuración $[100]_a$ a la $[100]_c$. Sin conocer como evoluciona $\boldsymbol{P}$ a través de un camino específico que una ambas configuraciones no se puede asegurar cual de los posibles valores tomará $\Delta\boldsymbol{P}$,

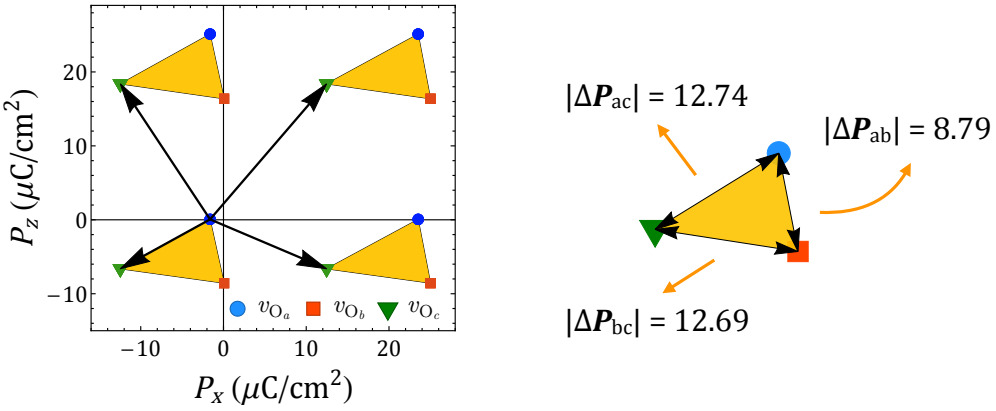

Fig. 3.21. Componentes P_x y P_z de los sistemas $[100]_a$, $[100]_b$ y $[100]_c$ de δ_{01}. Las flechas indican algunos de los valores de $\Delta \boldsymbol{P}$ permitidos bajo el contexto de las redes y el cuanto de polarización. Los lados de los triángulos representan los $\Delta \boldsymbol{P}$ más pequeños entre los valores admisibles para las vacancias consideradas.

siendo incluso posible que tome valores no indicados por las flechas, mientras $\Delta \boldsymbol{P}$ sea un vector que una puntos de ambas redes de $\boldsymbol{P}$.

Los lados de los triángulos de la figura representan los $\Delta \boldsymbol{P}$ más pequeños entre los valores admisibles. Consideramos los valores de menor magnitud con el fin de estimar, sin especificar algún camino particular, el peor escenario posible en términos de la polarización efectiva que el sistema podría alcanzar. El menor $\Delta \boldsymbol{P}$ se encuentra entre $[100]_a$ y $[100]_b$, con $|\Delta \boldsymbol{P}| \sim 8.8$ μC/cm^2, mientras que para $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ y $[100]_b \Leftrightarrow [100]_c$ se obtiene ~ 11.7 μC/cm^2 y ~ 12.5 μC/cm^2 respectivamente, los cuales son valores comparables a los de ferroeléctricos típicos y están en línea con mediciones de ferroelectricidad en STF [45, 46].

3.4.4.2. Polarización en sistemas δ_{02}

Pasemos ahora a analizar la polarización de las configuraciones δ_{02} de la Tabla 3.4. En la Figura 3.22a se observa que $[100]_{a'}$ tiene una polarizacion formal $\boldsymbol{P}$ centrada en cero, es decir, con simetría de inversión respecto al origen, reflejando la centrosimetría de esta estructura. Los resultados obtenidos mediante PCM al utilizar cargas de $2+$ tanto para Fe como Co concuerdan con los resultados de la fase de Berry.

En el caso de $[100]_{b'}$, $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$, la situación es más complicada. Tanto en $[100]_{e'}$ como $[100]_{m'}$, P_y no toma valores centrados en cero como se esperaría

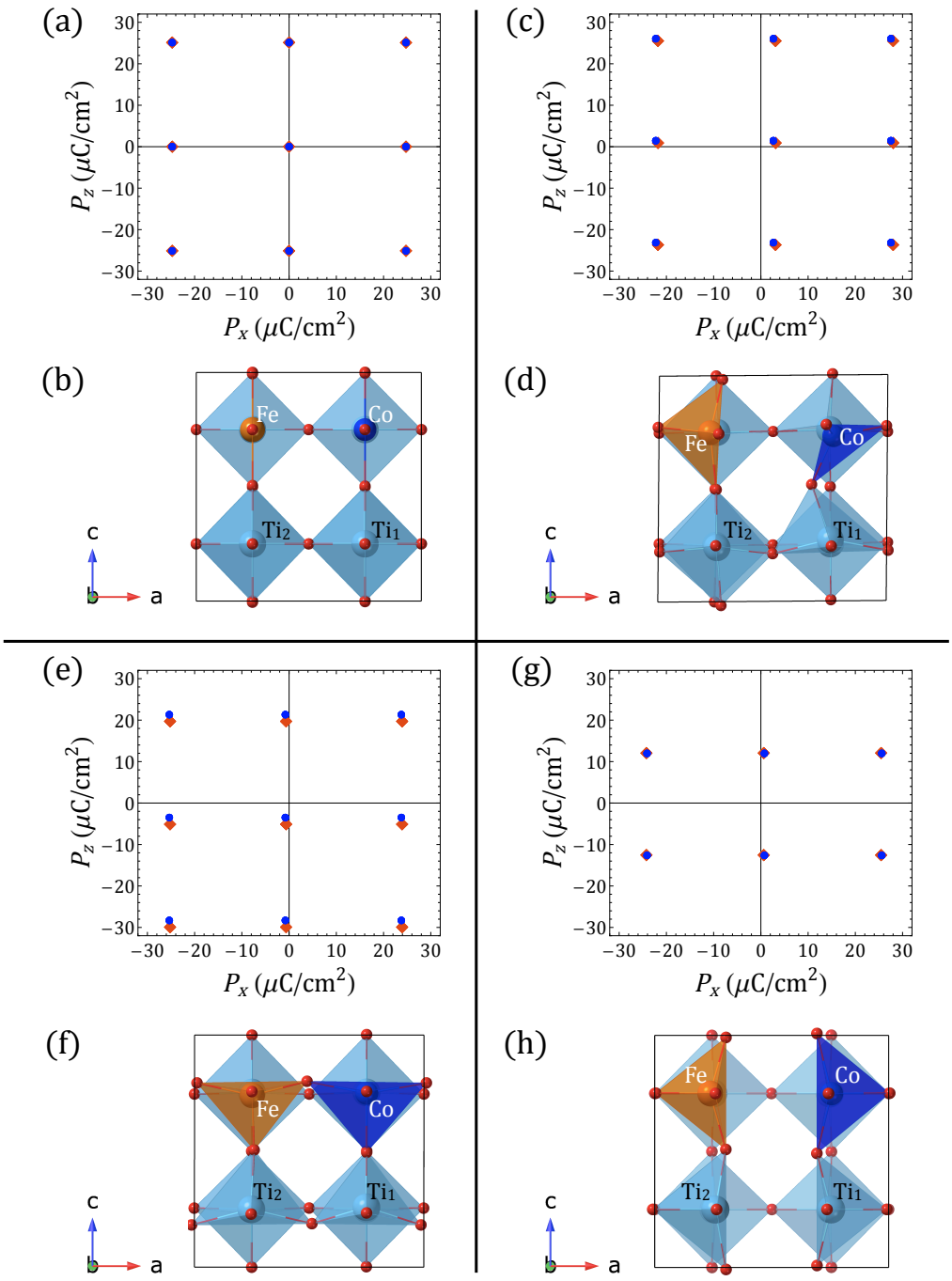

Fig. 3.22. Componentes P_x y P_z y proyecciones $x-z$ de las estructuras cristalinas de las configuraciones δ_{02}: (a,b) $[100]_{a'}$, (c,d) $[100]_{b'}$, (e,f) $[100]_{e'}$ y (g,h) $[100]_{m'}$. Se comparan las componentes de $\boldsymbol{P}$ obtenidas por medio de la fase de Berry (círculos azules) con resultados del modelo de cargas puntuales (diamantes naranjos). Las cargas utilizadas en $[100]_{a'}$ son Fe^{2+}/Co^{2+}. Para $[100]_{b'}$ se utilizó Fe^{3+}/Co^{2+} y Ti_1^{3+}, mientras que para $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$ se utilizó Fe^{3+}/Co^{2+} y Ti_2^{3+}. Las cargas de los Ti restantes se mantuvieron en Ti^{4+}.

dada la simetría de reflexión respecto a y. La desviación de estos valores respecto a cero es menor a $\sim 2\,\mu$C/cm^2 y se debe a ligeras distorsiones que rompen esta simertía, las cuales se encuentran por debajo de la tolerancia utilizada en el análisis de simetría. Las configuraciones $100]_{a'}$ y $[100]_{b'}$, en cambio, si poseen redes $\boldsymbol{P}$ centradas en $P_y = 0$. Si bien las desviaciones de P_y respecto a cero pueden no ser despreciables, con el fin de simplificar el análisis posterior y considerando que las configuraciones de menor energía ($100]_{a'}$ y $[100]_{b'}$) no presentan dichas desviaciones, nos concentraremos en las contribuciones en el plano $x - z$. Este plano corresponde al plano donde se encuentran las mayores distorsiones estructurales y por lo tanto donde se esperan las mayores contribuciones a la polarización efectiva.

Las proyecciones $x - z$ de $\boldsymbol{P}$ para las cuatro configuraciones δ_{02}, obtenidas por medio de la fase de Berry, se muestran en la Figura 3.22. Junto a ellas se muestran polarizaciones obtenidas por medio del modelo de cargas puntuales, utilizando como cargas de Fe/Co/Ti las valencias obtenidas del análisis de densidad de estados. Estas valencias son Fe^{2+}/Co^{2+} en $[100]_{a'}$ mientras que en $[100]_{b'}$, $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$ son Fe^{3+}/Co^{2+}; para los Ti que logran estabilizar estados magnéticos utilizamos Ti_1^{3+} en $[100]_{b'}$ y Ti_2^{3+} en $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$, donde Ti_1 y Ti_2 son los cationes que se señalan en la Figura 3.22.

Las proyecciones $x - z$ de $\boldsymbol{P}$ para las cuatro configuraciones δ_{02} se presentan en la Figura 3.23 de manera análoga a la información presentada en la Figura 3.21

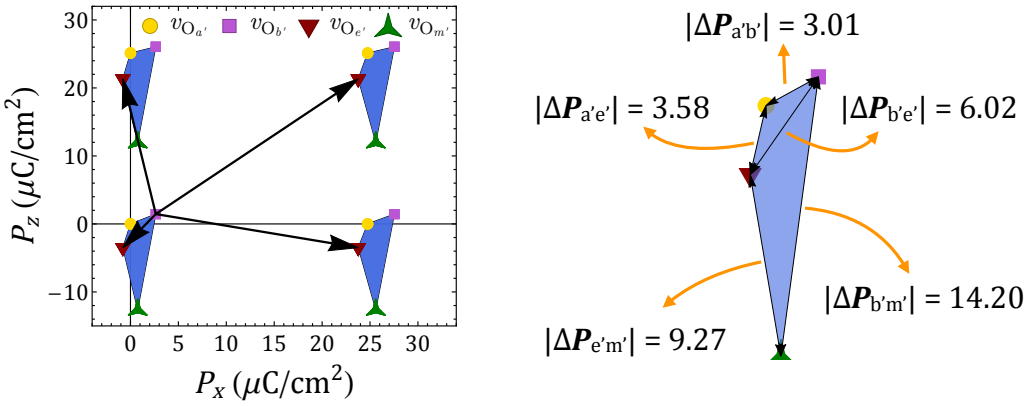

Fig. 3.23. Componentes P_x y P_z de los sistemas $[100]_{a'}$, $[100]_{b'}$, $[100]_{e'}$ y $[100]_{m'}$, de δ_{02}. Las flechas indican algunos de los valores de $\Delta\boldsymbol{P}$ permitidos bajo el contexto de las redes y el cuanto de polarización. Los lados de los cuadriláteros representan los $\Delta\boldsymbol{P}$ más pequeños entre los valores admisibles para las vacancias consideradas.

para δ_{01}. Notablemente, las redes de $\boldsymbol{P}$ de estas configuraciones se encuentran cerca entre sí (a excepción de $[100]_{m'}$), en comparación a las obtenidas en δ_{01}, lo que resulta en que las polarizaciones efectivas $|\Delta\boldsymbol{P}|$ mínimas son en general más pequeñas que en δ_{01}.

3.4.4.3. Migración de vacancias δ_{01}

Para resolver la incertidumbre de la polarización asociada a $\boldsymbol{P}_q$, hemos analizado la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de caminos de mínima energía que conectan dos configuraciones de vacancias mediante la migración de O.

Para calcular dichos caminos hemos empleado el método NEB (*nudged elastic band*) [151, 173]. NEB requiere de una serie de estructuras intermedias, llamadas *imágenes*, conectando las estructuras extremas ya relajadas que aquí corresponden a las configuraciones de vacancias. Las imágenes son construidas mediante una interpolación lineal de las posiciones iónicas y los vectores de red de las estructuras extremas. De esta manera para cada migración construimos 4 imágenes las cuales fueron utilizadas como entrada para el método.

Para los sistemas de deficiencia δ_{01} hemos considerado las tres migraciones siguientes: entre $[100]_a$ y $[100]_c$; entre $[100]_a$ y $[100]_b$; y una migración entre $[100]_c$ y una estructura simetricamente equivalente. Si bien existe múltiples opciones para construir caminos de migración, consideramos suficientes para los propósitos de este trabajo las migraciones estudiadas.

La migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ corresponde a la migración de un O entre la posición Co-O-Ti en $[100]_a$ a la posición Fe-O-Co en $[100]_c$, como se puede ver en las Figuras 3.24a y b. Para esta migración se realizaron dos cálculos NEB: el primero se construyó a partir los gs semiconductores de $[100]_a$ y $[100]_c$ (Tabla 3.4) y fue inicializado FM; el segundo se inicializó AFM y fue construido a partir de la estructura del gs conductor de $[100]_a$ (en azul en la Figura 3.9), el cual es un estado AFM al igual que $[100]_c$. En la Figura 3.24a se muestra la energía del sistema para ambos cálculos FM (verde) y AFM (gris), relativa a la energía de $[100]_a$ semiconductor, y se indica con línea punteada naranja una posible trancisión entre el camino FM y AFM.

En la Figura 3.24c se observa que el carácter semiconductor del sistema es preservado durante la migración FM, permitiendo evaluar $\boldsymbol{P}$ en cada imagen intermedia. La simetría de reflexión en y también se mantiene, lo cual resulta en

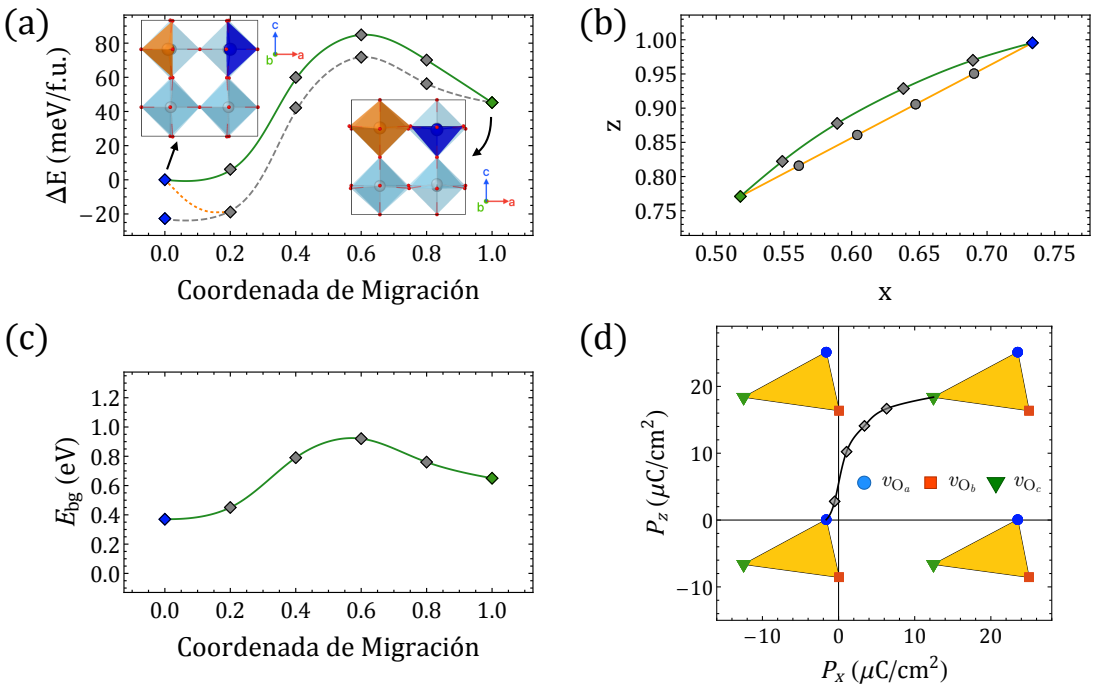

Fig. 3.24. Migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$. Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 corresponden a $[100]_a$ (azul) y $[100]_c$ (verde) respectivamente. (a) Energías NEB FM (verde) y AFM (gris) relativas al gs semiconductor $[100]_a$. (b) Posición fraccional inicial (naranja) y relajada (NEB FM, en verde) del ión O que migra entre vacancias. (c) Band-gap de la migración NEB FM. (d) Proyección $x - z$ de la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración NEB FM.

soluciones centradas en $P_y = 0$. En la Figura 3.24d se puede ver como $\boldsymbol{P}$ evoluciona de manera continua durante la migración (por claridad se muestra solo uno de los puntos del *lattice* de cada imágen), logrando conectar las polarizaciones de los estados finales presentadas previamente en la Figura 3.21. Mediante esta migración de O, STFC es capaz de generar una polarización efectiva relativamente grande, alcanzando una magnitud de $|\Delta \boldsymbol{P}| \sim 23\ \mu$C/cm^2.

Una polarización efectiva mayor ($|\Delta \boldsymbol{P}| \sim 26\ \mu$C/cm^2) puede ser obtenida al considerar la migración entre $[100]_c$ y una estructura simétricamente equivalente, como las indicadas en la Figura 3.25a. Estas vacancias se diferencian únicamente en la orientación del eje Co-v_O-Ti. En un caso el eje se orienta paralelo a z (que etiquetaremos como $[100]_c^z$) y en el otro es paralelo a y ($[100]_c^y$), por lo que esta migración representa una rotación del par Co-v_O en $90°$ respecto al eje Fe-Co (ver Figuras 3.25a y b). La barrera de energía simétrica (Figura 3.25a) refleja la simetría entre las vacancias, sin embargo esta barrera es mayor que las barreras de otras migraciones. La Figura 3.25d muestra cómo luego de la rotación, la

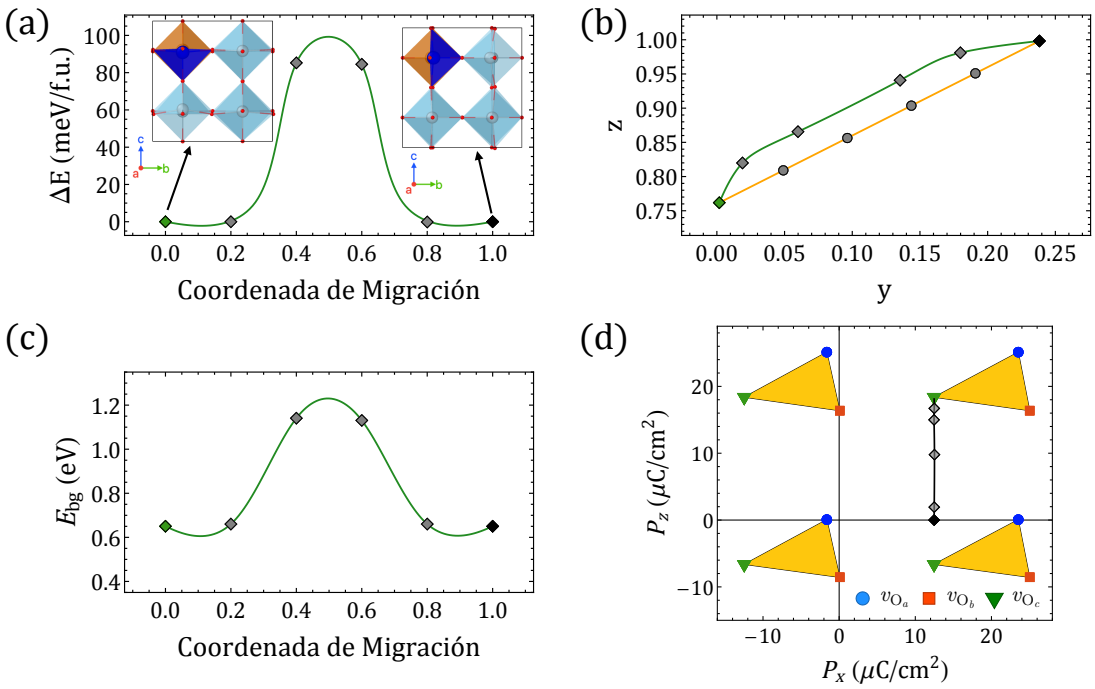

Fig. 3.25. Migración $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^x$. Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 corresponden a $[100]_c^z$ (verde) y $[100]_c^x$ (negro) respectivamente. (a) Energía NEB relativa a $[100]_c^z$. (b) Posición fraccional inicial (naranja) y relajada (NEB, verde) del ión O que migra entre vacancias. (c) Band gap de la migración NEB. (d) Proyección $x-z$ de la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración.

componente P_z decrece alcanzando un valor centrado en cero que responde a la simetría del estado final, al mismo tiempo que la componente P_y (no mostrada) cobra relevancia, como veremos a continuación.

La migración entre vacancias $[100]_c$ equivalentes puede ser utilizada para determinar la contribución de la vacancia a la polarización en cada dirección. En la configuración $[100]_c^z$, la simetría Pmm2 permite la reflexión tanto en x como en y, por lo que la polarización solo podría desarrollarse en el eje z. La otra configuración, cuyo eje Co-v_O-Ti se orienta paralelo a y ($[100]_c^y$), puede desarollar polarización sólo en el eje y. Por lo tanto, al ir desde $[100]_c^y$, que no tiene polarización en z, hasta $[100]_c^z$, que no tiene polarización en y, encontramos que el sistema adquiere $\Delta P_z = 18.2\,\mu\text{C/cm}^2$ (como se puede ver en la Figura 3.26), lo cual correspondería a la polarización de $[100]_c^z$. Bajo el mismo argumento, al analizar la migración inversa encontramos que $\Delta P_y = -18.2\,\mu\text{C/cm}^2$, que sería la polarización efectiva de $[100]_c^y$. En otras palabras, $[100]_c^y$ sirve como estructura de referencia para obtener la polarización efectiva de $[100]_c^z$, así como $[100]_c^z$ se puede utilizar de referencia para $[100]_c^y$. La reorientación de la polarización en

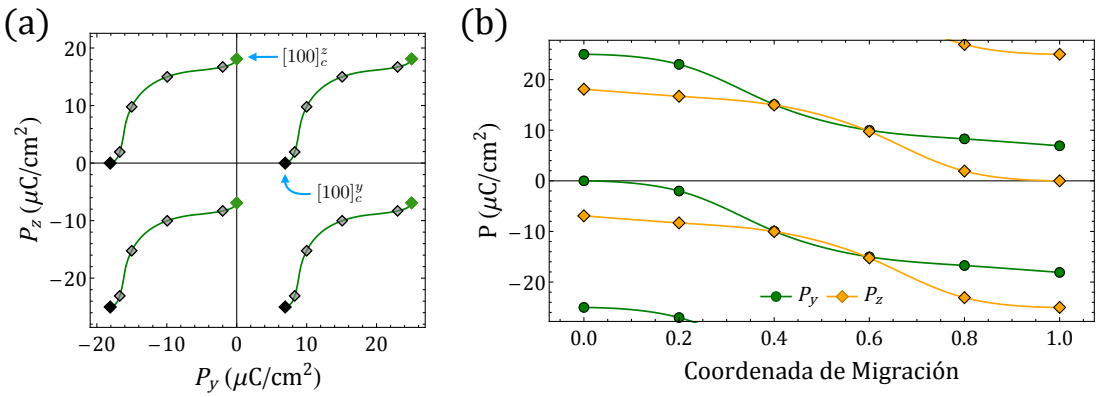

Fig. 3.26. Evolución de las componentes de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^y$ (Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 respectivamente).

esta migración puede ser interpretada como un "defecto dipolar" formado por el par Co-v_{O}, de magnitud $18.2\ \mu$C/cm^2, cuya orientación está determinada por la ubicación de la vacancia y puede ser rotado en $90°$ mediante la migración de oxígeno. La simetría de $[100]_c$ permite cuatro posiciones equivalentes de v_{O} en el plano $y-z$, en donde además de las orientaciones Co-v_{O} presentadas, el dipolo puede ser orientado en $180°$ y $-90°$ respecto a la orientación de $[100]_c^z$.

Siguiendo el mismo razonamiento, $[100]_a$ puede ser utilizado de referencia para $[100]_c^z$, dado que su simetría sólo admite una polarización en el eje x (eje Fe-v_{O}-Co). Al mismo tiempo $[100]_c^z$ sirve de referencia para calcular la polarización de $[100]_a$ en el eje x. Al seguir la evolución de $\boldsymbol{P}$ durante la migración desde $[100]_a$ a $[100]_c^z$ (Figura 3.27) encontramos que $\Delta P_z = 18.2\ \mu$C/cm^2, corroborando lo obtenido en la migración anterior, mientras que en la otra componente

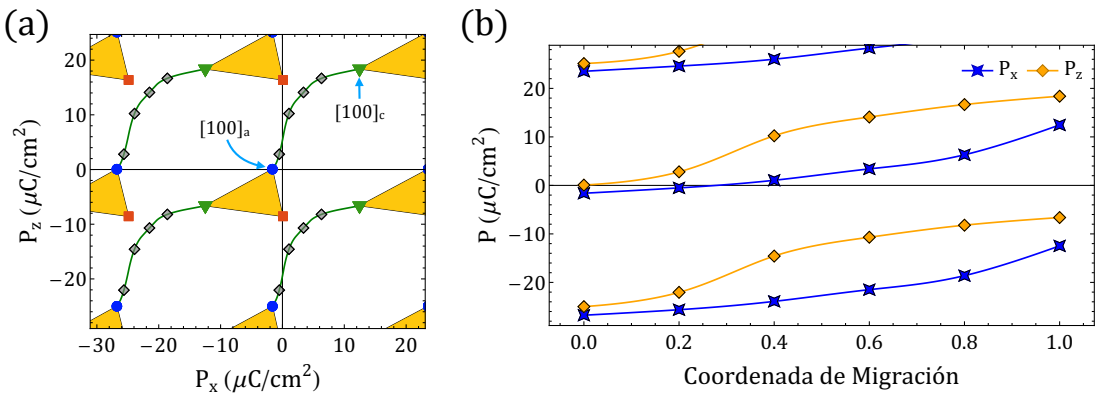

Fig. 3.27. Evolución de las componentes de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ (Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 respectivamente).

$\Delta P_x = 14.0\ \mu$C/cm^2, lo que nos permite concluir que la polarización de $[100]_a$ es de $14.0\ \mu$C/cm^2, ligeramente menor que la de $[100]_c$. Adicionalmente, bajo la interpretación del defecto dipolar Co-v_O mencionado anteriormente, la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c^z$ también supone una rotación del dipolo en $90°$ pero en el plano $x-z$ (o equivalentemente $x-y$ en el caso de $[100]_c^y$), en lugar del plano $y-z$, junto con una disminución de su magnitud en $4.2\ \mu$C/cm^2 al rotar la vacancia desde Co-v_O-Ti hacia Co-v_O-Fe.

Estudiar la polarización a lo largo de una migarción no siempre es posible. Un ejemplo de aquello es la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ de la Figura 3.28. A diferencia de $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ en donde el band gap se maximiza cerca del punto medio de la migración, en $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ el gap se vuelve cero en una de las estructuras intermedias (comparar Figuras 3.24c y 3.28c), por lo que no tiene una polarización eléctrica bien definida para todo el camino (ver Figura 3.28d). La polarización evaluada a lo largo del camino, a excepción del punto mencionado, se muestra en la Figura 3.28c. En ella podemos notar la gran discontinuidad que

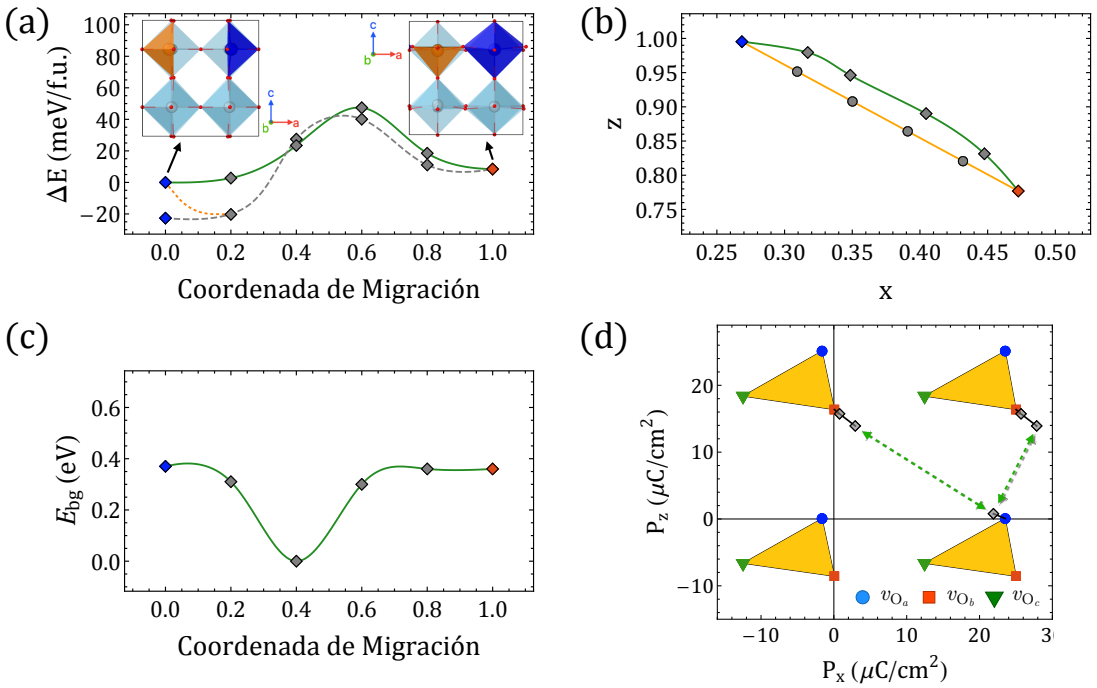

Fig. 3.28. Migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$. Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 corresponden a $[100]_a$ (azul) y $[100]_b$ (rojo) respectivamente. (a) Energías NEB FM (verde) y AFM (gris) relativas al gs semiconductor $[100]_a$. (b) Posición fraccional inicial (naranja) y relajada (NEB FM, verde) del ión O que migra entre vacancias. (c) Band gap de la migración NEB FM. (d) Proyección $x-z$ de la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración, indicando con flechas la discontinuidad de $\boldsymbol{P}$.

presenta $\boldsymbol{P}$, lo cual no permite determinar una polarización efectiva para esta migración.

Un indicio de la dificultad de conectar las vacancias $[100]_a$ y $[100]_b$ con un camino aislante radica en los estados de valencia de los cationes Fe y Co. Del análisis de ocupaciones $t_{2g} - e_g$ habíamos encontrado que Fe y Co se estabilizan en estados Fe^{3+}/Co^{3+} de alto espín en $[100]_a$, mientras que en $[100]_b$ los estados son Fe^{4+}/Co^{2+}, también de alto espín. Por lo tanto, para acomodar los estados de cada extremo, en algún punto de la migración dichos cationes deben cambiar simultáneamente sus estados de valencia. En la Figura 3.29 se comparan P_x y P_z obtenidos tanto por medio de la Fase de Berry como por el modelo de cargas puntuales (PCM), utilizando las valencias Fe^{3+}/Co^{3+} (PCM-33) y Fe^{4+}/Co^{2+} (PCM-42). Para P_z vemos que en ambos extremos la polarización sigue las tendencias obtenidas por los modelo PCM, sin embargo no es posible comparar el camino completo dada la indeterminación en 0.4. Por otra parte, cerca de $[100]_a$ (coordenada de migración 0.0) la componente P_x de PCM-33 concuerda con la fase de Berry, mientras que al aproximarse a $[100]_b$ PCM-42 es más cercano a la misma. Esto sugiere que incluso si en 0.4 se hubiese estabilizado un estado semiconductor, entre 0.2 y 0.6 igualmente existirá una discontinuidad en la componente P_x de al menos $\sim 12\ \mu C/cm^2$ asociado a una transferencia efectiva de carga entre Fe y Co. Dicho valor de $\sim 12\ \mu C/cm^2$ equivale al cambio en $\boldsymbol{P}$ producido por el transporte de una carga de $1e^-$ entre los sitios de Fe y Co.

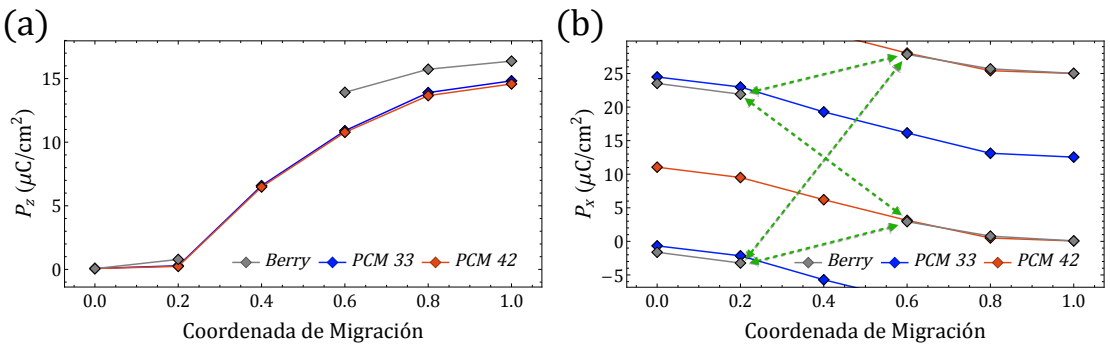

Fig. 3.29. Evolución de las componentes de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ (Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 respectivamente) obtenidas por medio de la fase de Berry y comparadas con modelos de cargas puntuales Fe^{3+}/Co^{3+} (PCM-33) y Fe^{4+}/Co^{2+} (PCM-42). Las flechas verdes discontinuas indican posibles transiciones de P_x a través del punto 0.4.

La Figura 3.30 muestra los momentos magnéticos de los cationes Fe y Co junto con el momento magnético neto de la celda unitaria, a lo largo de las migraciones (a) $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$, (b) $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ y (c) $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^y$, correspondientes a las migraciones ferromagnéticas (líneas verdes) de las Figuras 3.24, 3.25 y 3.28. Tanto en $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ como en $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^y$ los momentos magnéticos de Fe/Co permanecen aproximadamente constantes, en concordancia con estados de valencia Fe^{3+}/Co^{3+} que no cambian a lo largo de las migraciones. En $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ se observa un cambio en los momentos magnéticos entre las coordenadas de migración 0.2 y 0.4, lo cual corresponde a la estabilización de distintos estados de espín y, como sugería el análisis de P_x, también distintos estados de valencia. Por último, las grandes diferencias entre los momentos magnéticos por celda iniciales y finales para las migraciones $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ y $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$, responden al paso desde un ordenamiento FM a uno AFM, complementando los cambios de polarización asociados.

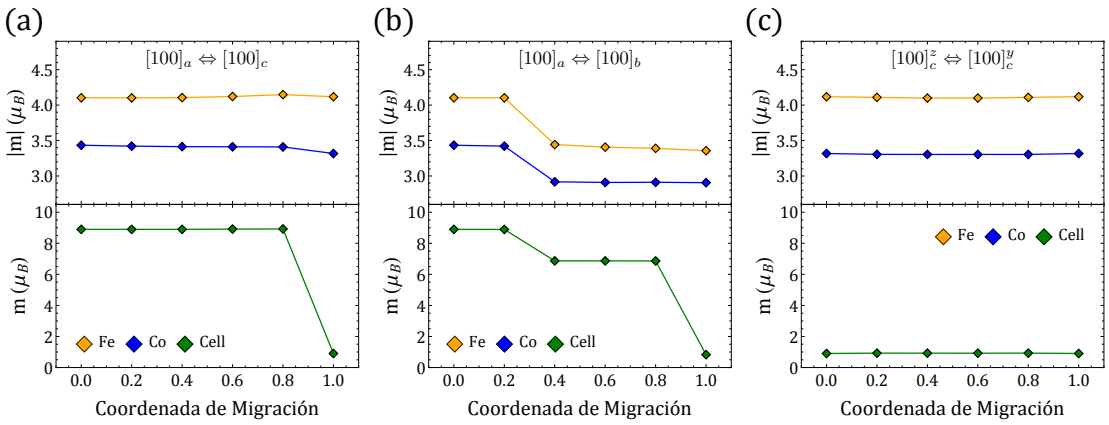

Fig. 3.30. Momentos magnéticos de Fe/Co y total de la celda unitaria, para migraciones δ_{01}: (a) $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$, (b) $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ y (c) $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^y$.

3.4.4.4. Migración de vacancias δ_{02}

Para estudiar la migración de vacancias entre sistemas δ_{02} hemos escogido las configuraciones $[100]_{b'}$ y $[100]_{e'}$, cuyas estructuras se muestran en la Figura 3.31a. Dado que $[100]_{b'}$ es AFM y $[100]_{e'}$ FM, hemos realizado relajaciones NEB considerando inicializaciones para ambos casos.

El band gap es estable a lo largo de esta migración y por lo tanto es posible evaluar $\boldsymbol{P}$ en cada punto, sin embargo, como se indica en la Figura 3.31d,

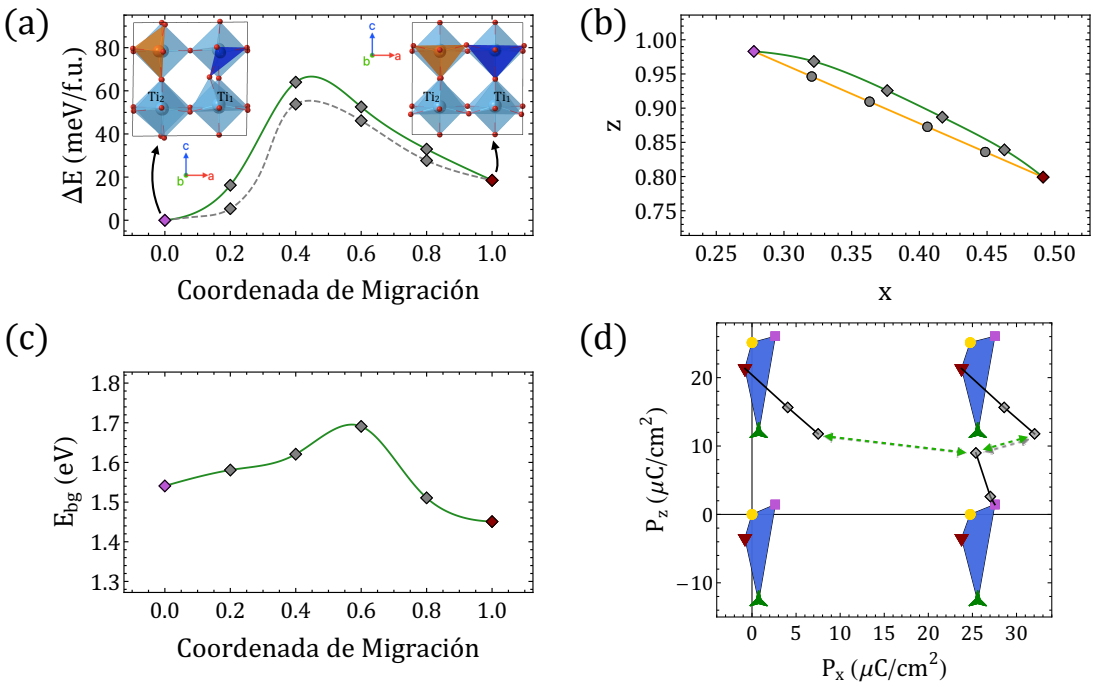

Fig. 3.31. Migración $[100]_{b'} \Leftrightarrow [100]_{e'}$. Coordenadas de migración 0.0 y 1.0 corresponden a $[100]_{b'}$ (rosado) y $[100]_{e'}$ (café) respectivamente. (a) Energías NEB FM (verde) y AFM (gris) relativas a $[100]_{b'}$. (b) Posición fraccional inicial (naranja) y relajada (NEB FM, verde) del ión O que migra entre las vacancias. (c) Band-gap de la migración NEB FM. (d) Proyección $x-z$ de la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de la migración, indicando con flechas la discontinuidad de esta.

existe una "discontinuidad" en $\boldsymbol{P}$ que impide obtener un valor único para $\Delta\boldsymbol{P}$. A diferencia de la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ donde observamos un cambio en la valencia de Fe/Co asociado a la discontinuidad en $\boldsymbol{P}$, en esta migración las valencias y momentos magnéticos de Fe^{3+} y Co^{2+} no cambian. Sin embargo en esta migración, tanto la configuración incial como la final contienen un catión Ti^{3+}, pero que está ubicado en sitios distintos en cada caso, y son estos los que generan la discontinuidad. En $[100]_{b'}$ el Ti^{3+} corresponde al sitio Ti_1 indicado en el inset de la Figura 3.31a, mientras que en $[100]_{e'}$ corresponde a Ti_2, por lo que a lo largo de la migración ocurre un transferencia de carga asociada al cambio en la localización de un electrón entre estos dos sitios, que cambia la valencia del Ti^{3+} a Ti^{4+} mientras convierte al Ti^{4+} del otro sitio en Ti^{3+}. Al ser Ti^{3+} un catión $3d^1$ que tiene un momento magnético de $\sim 1\ \mu_B$, el "intercambio" de Ti^{3+} entre Ti_1 y Ti_2 queda evidenciado en el cambio de los momentos magnéticos de cada Ti en la Figura 3.32, donde se observa que dicho cambio ocurre entre las imágenes centrales de la migración al igual que la discontinuidad en $\boldsymbol{P}$.

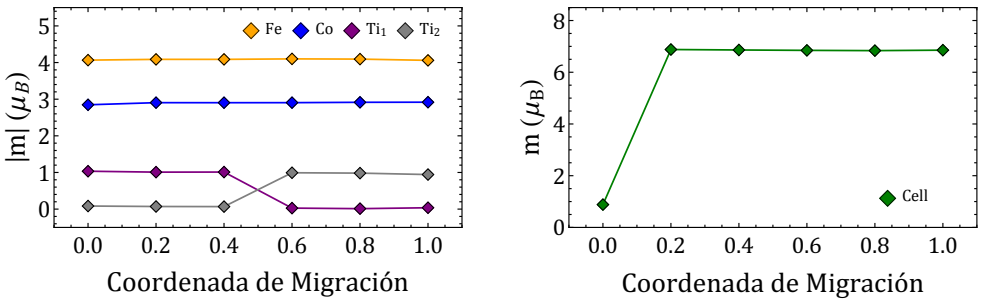

Fig. 3.32. Momentos magnéticos de Fe, Co, Ti_1, Ti_2 y total de la celda unitaria, para la migración $\delta_{02}\ [100]_{b'} \Leftrightarrow [100]_{e'}$.

Los cálculos revelan aspectos clave respecto a cómo Fe y Co influyen en los parámetros ferroicos. La altura de las barreras de migración, mostradas en las Figuras 3.24, 3.28, 3.25 y 3.31, se encuentran en un rango entre ~ 40 y ~ 105 meV/$f.u.$ y dependen tanto de las vacancias involucradas, del ordenamiento magnético y, debido a la asimetría en los perfiles de energía, del sentido de la migración. Estas barreras son comparables a las calculadas previamente para STO (~ 58 meV/$f.u.$) [174] lo cual sugiere que los iones de Fe y Co pueden tanto facilitar como dificultar la migración, y las razones de cómo esto se relaciona con la ubicación de las vacancias aún deben ser investigadas. Las barreras más altas son alcanzadas en migraciones que involucran $[100]_c$, donde un O migra alrededor del átomo de Co: desde $[100]_a$ hacia $[100]_c$, y la migración entre configuraciones simétricas de $[100]_c$, siendo estas barreras levemente más bajas que barreras calculadas para $SrCoO_3$ (~ 100 meV/$f.u.$) [163]. En cambio, las barreras más bajas se encuentran en migraciones que van desde vacancias exitadas $[100]_b$ y $[100]_c$ hacia $[100]_a$. Las diferencias en las barreras de migración implican una mayor probabilidad para activar migraciones $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$, lo cual debido al comportamiento metálico en etapas intermedias del camino, podrían degradar la polarización del sistema y por lo tanto, se hace necesario buscar mecanismos que logren ajustar las barreras de las migraciones semiconductoras, como podría posiblemente ocurrir mediante mecanismos de *strain* que conserven simetrías específicas de las estructuras deficientes [170], sin embargo esto debe se estudiado en profundidad y está fuera del alcance de nuestro trabajo.

Las migraciones de oxígeno estudiadas aquí son interesantes desde el punto de vista de las propiedades multiferroicas del sistema. La migración abre la posibilidad del control simultáneo de las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema. Por ejemplo, en la migración $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$, el sistema cambia significativamente su magnetización entre ~ 1 y $9\ \mu_B$, mientras que la polari-

zación es reorientada entre los ejes dictados por la orientación de la vacancia. Comportamientos similares pueden ser observados en otras migraciones. Por otra parte, los estados de valencia de las configuraciones extremas de una migración parecen ser indicadores importantes para determinar a priori la capacidad del sistema de soportar un cambio de polarización continuo.

Hemos discutido cambios de polarización eléctrica en términos de la migración de oxígeno. Este mecanismo ha sido ampliamente estudiado, por ejemplo, en pilas de combustible de óxido sólido (o SOFC, *solid oxide fuel cells*), electrolitos sólidos, celdas solares y perovskitas [174-179]. La migración de oxígeno puede ser controlada electroquímicamente, por ejemplo mediante *ionic liquid gating* [167, 176], por métodos químicos [168], o incluso ser mediada por ciclos de temperatura [169], efectos de strain [170, 180] o por campos eléctricos [181]. Esto proporciona la posibilidad del control directo sobre la polarizabilidad y magnetismo de estos materiales tanto después de la síntesis, como durante el crecimiento por medio de la presión de oxígeno.

3.4.5. Comportamiento de STFC en función de δ

La Figura 3.33a muestra la magnitud de la polarización efectiva en función de δ, correspondientes a los dos valores más bajos mostrados en las Figuras 3.23 y 3.21. Nuestros resultados sugieren que la creación de vacancias es efectiva para la generación de polarización eléctrica, dado que estas rompen la simetria espacial del sistema y logran estabilizar estados semiconductores. La polarización efectiva tiende a ser mayor en δ_{01} y ligeramente menor a medida que δ aumenta. El comportamiento de $|\Delta \boldsymbol{P}|$ es cualitativamente similar al de la magnetización, mostrado en las Figuras 3.33b-d, en donde tanto la magnetización total como los momentos magnéticos locales de Fe y Co, para los estados (semiconductores) de menor energía de cada δ, tienden a maximizarse en $\delta = 0.125$ y luego disminuir en $\delta = 0.25$.

Este comportamiento además es similar al observado en resultados experimentales de STF al variar la presión de oxígeno durante la deposición [38]. La maximización de la polarización y de los momentos magnéticos es inespesperada considerando el paradigma de los orbitales $3d$, el cual establece que los orbitales $3d$ parcialmente llenos promueven el magnetismo pero desfavorecen la ferroelectricidad [1, 3].

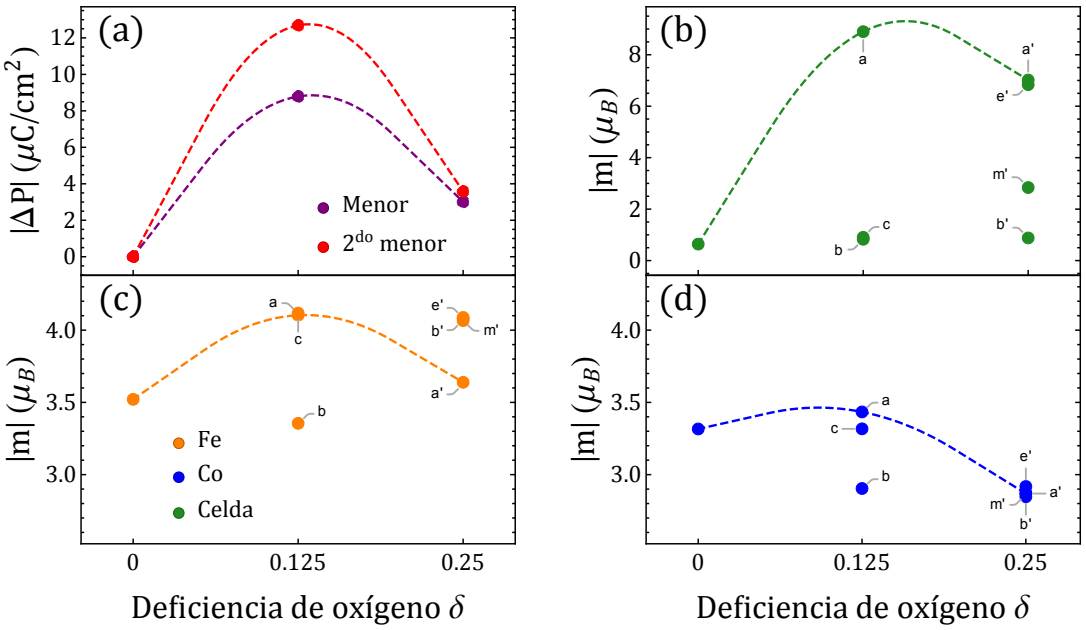

Fig. 3.33. (a) $|\Delta \boldsymbol{P}|$ correspondientes a los dos valores más bajos entre las configuraciones estudiadas. (b-d) Momento magnético de Fe, Co y por celda unitaria. Los resultados corresponden a cada configuración $[100]$ estudiada, uniendo con líneas punteadas las configuraciones de menor energía para cada δ.

Fe y Co parecen responder de manera distinta a la estequiometría de oxígeno. Al crear la primera v_{O} el mayor cambio en el magnetismo es proporcionado por Fe, como se observa al comparar las curvas punteadas de 3.33c y d para la vacancia $[100]_a$, mientras que Co mantiene su momento magnético estable al mediar la redistribución de carga generada por la vancancia, lo que se ve reflejado en mayores variaciones de carga total integrada (Figuras 3.34a y b). La presencia de una segunda v_{O} desencadena una respuesta magnética de Co y Fe. La reducción del momento magnético de Fe en $[100]_{a'}$ a un valor $3.6\ \mu_B$ cercano a su valor para $\delta = 0$, responde a la estabilización del estado Fe^{2+} alto-espín que, al igual que Fe^{4+} alto-espín, tiene un momento magnético ideal de $4\ \mu_B$. El momento magnético de Co en cambio alcanza su valor mínimo de $\sim 2.9\ \mu_B$ acorde a su ocupación Co^{2+} alto-espín. Al mismo tiempo ambos cationes muestran un incremento considerable en la carga localizada en orbitales d (Figuras 3.34c y d) mientras su carga total varía en menor medida. Este comportamiento de las cargas es indicativo de una respuesta auto-reguladora de los metales de transición, los cuales buscan minimizar el cambio en la densidad de carga local en el TM mediante la rehibridización de orbitales O-$2p$ y TM-$3d$ como respuesta al cambio de valencia activado por la creación de la vacancia [182, 183], tal como fue analizado en un estudio previo de STFC [49].

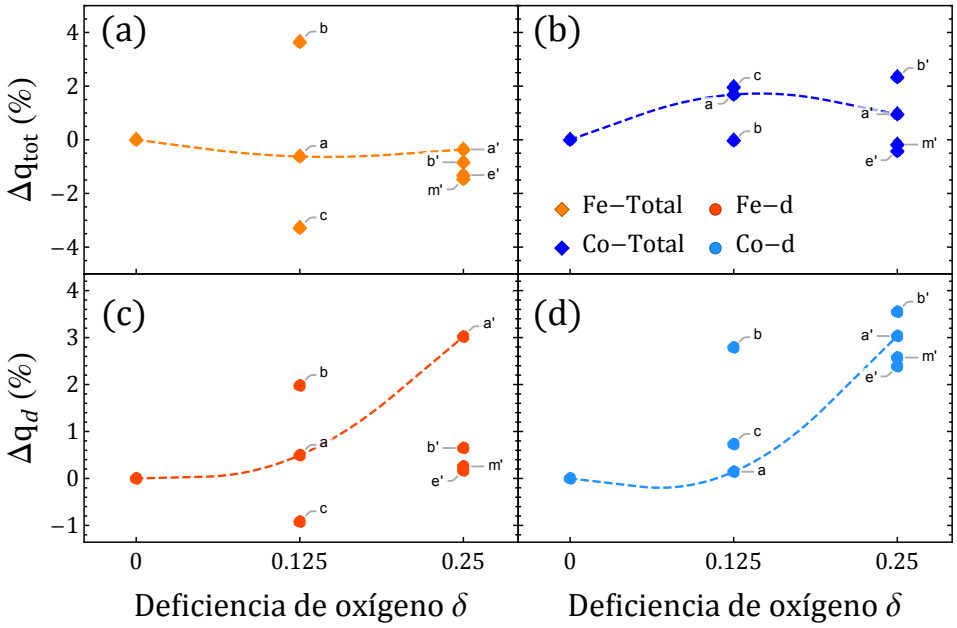

Fig. 3.34. (a,b) Variación de carga integrada total de Fe y Co, respecto a las cargas de $\delta = 0$. (c,d) Variación de carga integrada de los orbitales d de Fe y Co, respecto a las cargas de $\delta = 0$. Se muestran los resultados correspondientes a cada configuración $[100]$ estudiada, uniendo con líneas punteadas las configuraciones de menor energía en cada δ.

Las tendencias del sistema pueden verse modificadas al seguir los resultados de las configuraciones de vacancias excitadas, indicadas en las mismas figuras. Por ejemplo, al considerar la vacancia $[100]_b$ de $\delta = 0.125$ vemos que el Co es el que cambia más su magnetismo mientras que Fe altera significativamente su carga total. Sin embargo, en general Co presenta una tendencia a capturar una mayor parte de la carga liberada en la creación de vacancias reflejando la mayor electronegatividad de éste respecto a Fe, lo cual es más pronunciado en δ_{02} donde Co tiende a estabilizarse en Co^{2+} mientras que Fe se encuentra en Fe^{2+} o Fe^{3+} dependiendo de la vacancia, y se puede observar en los mayores cambios porcentuales de carga Co-d y en la estabilización de momentos magnéticos más bajos. Finalmente, los resultados presentados en las Figuras 3.33 y 3.34 dan indicios de la posibilidad de funcionalizar STFC y diseñar las propiedades del material mediante el control preciso de la concentración de vacancias de oxígeno y su distribución específica dentro del material.

3.5. Conclusiones generales

Hemos estudiado la perovskita STFC mediante simulaciones basadas en la teoría DFT y utilizando funcionales PBE con correcciones de Hubbard. El bajo costo computacional del funcional utilizado permitió realizar un estudio exhaustivo del sistema, considerando una gran cantidad de configuraciones estructurales simétricamente no-equivalentes, variando tanto la orientación de los cationes Fe/Co como la distribución de vacancias de oxígeno.

Los cálculos muestran una preferencia de los cationes Fe-Co a encontrarse alineados en direcciones $[100]$ de la perovskita. Mediante el análisis de las energías de formación de vacancias de oxígeno en sistemas con una o dos vacancias, encontramos que, independiente de la orientación Fe-Co, las v_{O} tienden a formarse en los octaedros de coordinación de Fe o Co, representando una reducción de las energías de formación de $\sim 0.8 - 1$ eV respecto a las obtenidas para vacancias ubicadas entre átomos de Ti.

Si bien en nuestros cálculos detectamos en sistemas deficientes soluciones conductoras de baja en energía, al enfocarse en las soluciones semiconductoras energéticamente cercanas logramos distinguir aspectos que parecen ser clave respecto al rol que cumplen las vacancias de oxígeno sobre las propiedades ferroeléctricas del sistema y que son posiblemente aplicables a otras perovskitas deficientes sustituidas con metales de transición.

La creación de una vacancia en STFC genera el rompimiento de simetrías de reflexión específicas de acuerdo a la ubicación de la vacancia, reduciendo la simetría centrosimétrica inicial P4/mmm a una polar Pmm2 para las configuraciones de menor energía. Al mismo tiempo, la v_{O} induce una redistribución asimétrica de las cargas en direcciones definidas por la vacancia y los metales de transición que la coordinan. Una segunda vacancia, en cambio, puede llegar a reponer la centrosimetría o reducir aún mas la simetría del sistema. Por otra parte, las vacancias de oxígeno inducen la apertura del band-gap, logrando convertir un sistema estequiométrico metálico a uno semiconductor en $\delta = 0.125$ y aumentar aún más el band-gap en $\delta = 0.25$. La no-centrosimetría, la redistribución de carga asimétrica y el comportamiento semiconductor del material, son factores que contribuyen a la estabilización de estados polares en los sistemas deficientes, cuya polarización se encuentra orientada en direcciones específicas dictadas por la distribución de vacancias.

Las vacancias también propician la estabilización de estados de valencia mixtos de Fe y Co en alto-espín, cuyos momentos magnéticos tienden a estar alineados ferromagnéticamente en las soluciones semiconductoras de menor energía, y que para vacancias de mayor energía muestran un ordenamiento ferrimagnético debido a la diferencia en los momentos magnéticos de Fe/Co. En sistemas $\delta = 0.25$ observamos además la estabilización de la valencia Ti^{3+} en ciertos átomos de Ti coordinados por una o más vacancias, los cuales contribuyen con $\sim 1\ \mu_B$ a la magnetización total del sistema. El cambio en las valencias con δ genera un cambio en los momentos magnéticos y por lo tanto en la magnetización de la celda, la cual alcanza un máximo para $\delta = 0.125$. Además, los cambios de valencia parecen estar asociados a una respuesta auto-reguladora de los metales de transición, la cual influencia la redistribución de cargas en el entorno local de estos.

Analizando la polarización efectiva asociada a trancisiones entre diferentes vacancias de igual δ, sin especificar un camino particular, encontramos que esta puede tomar valores de a lo menos $8.8\ \mu C/cm^2$ para $\delta = 0.125$ o de $3\ \mu C/cm^2$ en $\delta = 0.25$. Por otro lado, al observar la evolución de $\boldsymbol{P}$ a lo largo de procesos específicos de migración de oxígeno, vemos que la polarización efectiva puede incluso alcanzar valores mayores. De las migraciones estudiadas, aquellas en que las valencias de los metales de transición no cambia a lo largo del camino de migración, permiten alcanzar polarizaciones efectivas de hasta $\sim 26\ \mu C/cm^2$, para las cuales el par Co-v_O actúa como un defecto dipolar que determina la dirección de la polarización. Otras migraciones, presentan discontinuidades en la polarización asociadas a una transferencia efectiva de carga ya sea entre Fe y Co o entre átomos de Ti, lo cual no permite definir unívocamente una polarización efectiva y puede inducir estados conductores en puntos intermedios del camino. Estos resultados revelan la importancia que las valencias de Fe, Co y Ti parecen tener para lograr caminos semiconductores en los que $\boldsymbol{P}$ varíe continuamente.

Hemos dejado de lado ciertas discusiones que se desprenden de este trabajo. Una de ellas es el efecto que tienen los parámetros de Hubbard en los sistemas deficientes. Como ha sido señalado en la literatura [184], un mismo parámetro U puede no ser siempre efectivo para describir distintos estados de valencia del mismo átomo, lo cual ha motivado el desarrollado de métodos para obtener valores U de manera autoconsistente en sistemas deficientes [119], y podría ser un camino a seguir en la investigación de este sistema u otros materiales

relacionados. Por otro lado, los efectos de *strain* podrían ser importantes para manipular las barreras de migración, favorecer caminos específicos y modificar los parámetros de orden eléctricos y magnéticos. Adicionalmente, el estudio de los modos fonónicos de las estructuras deficientes podría ser útil para identificar distorsiones polares favorables que puedan dar lugar a otros mecanismos de inversión o reorientación de la polarización.

Por último, el origen de las diferencias entre la polarización obtenida por la fase de Berry y la calculada mediante el modelo de cargas puntuales debe ser investigado con mayor profundidad. La comprensión de los efectos cuánticos que no logra capturar el modelo clásico podría dar indicios de las contribuciones específicas de cada ión y ayudar a clarificar el origen de las desviaciones observadas en ciertas componentes de $\boldsymbol{P}$ respecto a la simetería de los sistemas $\delta = 0.25$.

Los resultados de este trabajo sugieren que, dado un balance adecuado entre la estequiometría de oxígeno y la composición y orden de los cationes $3d$, los órdenes magnéticos y eléctricos podrían ser ajustados en STFC y potencialmente en otros semiconductores $ABO_{3-\delta}$. Adicionalmente, la migración de vacancias de oxígeno constituye una ruta que aún no ha sido explorada lo suficiente en la literatura y resulta interesante como mecanismo de asistencia a los órdenes ferroicos en este y posiblemente otros sistemas multiferroicos.

A

Apéndice A

A.1. VASP

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) es un paquete computacional dedicado a la simulación y modelamiento de materiales a escala atómica. Permite el cálculo de la estructura electrónica tanto de sistemas cristalinos, como sistemas moleculares e interfaces.

VASP es capaz de realizar cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) o mediante el método de Hartree-Fock (HF), además de poder realizar simulaciones de Dinámica Molecular Ab-initio. Para los cálculos, VASP utiliza una base de ondas planas y trata la interacción entre iones y electrones mediante el método PAW (*projector-augmented-wave method*) o usando pseudopotenciales ultrasuaves o de norma conservada.

A.1.1. Archivos de entrada de VASP

Las simulaciones realizadas en VASP requieren de al menos cuatro archivos de entrada básicos: `POSCAR`, `INCAR`, `KPOINTS` y `POTCAR`.

POSCAR

Este archivo especifica los vectores de red de la celda unitaria, las especies atómicas que contiene y las coordenadas de cada átomo. Define la estructura cristalina inicial usada tanto en relajaciones estructurales como para cálculos estáticos.

KPOINTS

El archivo `KPOINTS` especifica una grilla de puntos (puntos-k) de la red recíproca que se utiliza para calcular integrales sobre la primera zona de Brillouin a través de un muestreo sobre dicha grilla. VASP ofrece distintos algoritmos para la construcción automática de la grilla de puntos-k. En esta tesis utilizamos el algoritmo de Monkhorst-Pack, el cual genera puntos igualmente espaciados en la primera zona de Brillouin [185].

El siguiente archivo `KPOINTS` genera una grilla de $6 \times 6 \times 6$ puntos-k centrados en el punto Gamma $\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$ mediante el algoritmo de Monkhorst-Pack.

```
Monkhorst Pack
0
Gamma
6   6   6
0   0   0
```

Listing A.1 Archivo `KPOINTS`.

INCAR

En este archivo se especifican una serie de parámetros o "*tags*" que determinan, por ejemplo, el tipo de cálculo, la precisión, el funcional de intercambio-correlación a utilizar, algoritmos de relajación, entre otras opciones. Algunos de los *tags* más relevantes para nuestros propósitos son las siguientes:

- `MAGMOM`: inicialización de los momentos magnéticos de cada ión.
- `ISPIN`: especifica el tipo de polarización de espín (polarizado o no-polarizado) .
- `EDIFF`: determina la tolerancia utilizada para detener la convergencia electrónica.
- `ALGO`: define el algoritmo de minimización electrónica.
- `IBRION`: determina el algoritmo de relajación estructural.
- `ISIF`: determina los grados de libertad (coordenadas atómicas, volumen de la celda y forma de la celda) considerados en la relajación estructurales.
- `NSW`: máxima cantidad de pasos para la relajación estructural.
- `PREC`: define un conjunto de parámetros de precisión de los cálculos.
- `ENCUT`: energía de corte para la base de ondas planas (en eV)

Los siguientes parámetros son específicos para cálculos DFT+U:

- `LDAU`: activa la corrección de Hubbard (+U).
- `LDAUTYPE`: especifica el tipo de corrección de Hubbard a utilizar.
- `LDAUL`: especifica el orbital al cual se le aplica la corrección, para cada especie atómica.
- `LDAUU`: indica el valor de los parámetros U utilizados para cada especie atómica.
- `LDAUJ`: indica el valor de los parámetros J utilizados para cada especie atómica.

A continuación se muestra como ejemplo un archivo `INCAR` de los varios utilizados en esta tesis para realizar relajaciones estructurales:

```
LREAL = Auto
ISPIN = 2
MAGMOM = 8*0.001 6*0.001 1*5.0 1*-4.0 23*0.001
EDIFF = 1E-5
PREC = Accurate
IBRION = 2
NSW = 99
ISIF = 3
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
LORBIT = 11
ENCUT = 500
LWAVE = .FALSE.
LMAXMIX = 4
LPLANE = .TRUE.
LCHARG = .TRUE.
NPAR = 8
NSIM = 1
LSCALU = .FALSE.
TIME = 0.1
ALGO = Damped
# LDA+U parameters
LDAU = .TRUE.
LDAUTYPE = 2
LDAUL = -1 2 2 2 -1
LDAUU = 0 8.0 3.0 9.0 0
LDAUJ = 0 0 0 0 0
LDAUPRINT = 1
```

Listing A.2 Archivo `INCAR`.

La siguiente línea indica los momentos magnéticos de cada ión utilizados para inicializar el cálculo:

```
MAGMOM = 8*0.001 6*0.001 1*5.0 1*-4.0 23*0.001
```

El orden de los iones está determinado en el archivo `POSCAR` y en este caso es el siguiente: 8 Sr, 6 Ti, 1 Fe, 1 Co y 23 O. En este caso particular la inicialización corresponde a un cálculo de $\delta = 0.125$ (ver sección 3.1.1), donde son considerados iones Fe^{3+} y Co^{3+} en alto-espín, es decir, con momentos magnéticos de $5\ \mu_B$ y $4\ \mu_B$ (ver Tabla 3.1), y que están alineados antiferromagnéticamente, mientras que Sr, Ti y O inician con momentos magnéticos cercanos a cero. De manera similar, cada una de las inicializaciones señaladas en la sección 3.1.1 es considerada cambiando los momentos magnéticos de Fe y Co en la opción `MAGMOM`.

POTCAR

Este archivo contiene la información de los pseudopotenciales utilizados para cada tipo de átomo e indica los electrones de valencia considerados en cada uno de ellos.

Los pseudopotenciales son utilizados para reducir el costo computacional al reemplazar cada átomo (sistema formado por un núcleo atómico y todos sus electrones), por un sistema aproximado que considera un "*core*" atómico que contiene tanto al núcleo atómico como a los electrones de capas interiores, mientras que los electrones de capas exteriores (electrones de valencia) son tratados de manera explícita. Esta aproximación permite reducir el número de electrones explícitos en el sistema y además reduce la energía de corte de ondas planas.

Para esta tesis utilizamos la librería de pseudopotenciales PAW (*projector-augmented-wave*) disponible en VASP. VASP ofrece tres variantes de los potenciales PAW: LDA, PBE y PW91. En este trabajo utilizamos la variante PBE de los potenciales para Sr, Ti, Fe, Co y O. En particular, las versiones empleadas de cada potencial son las siguientes:

- `Sr_sv`
- `Ti`
- `Fe`
- `Co`
- `O`

A.2. Cálculo de polarización eléctrica desde VASP

Para obtener la polarización eléctrica calculada mediante la *Teoría Moderna de la Polarización* en VASP, es necesario realizar un cálculo adicional. Este cálculo es un cálculo estático que se realiza una vez obtenida una estructura relajada dentro de la tolerancia empleada.

En el `INCAR` se deben incorporar las siguientes opciones

```
LCALCPOL = .TRUE.
DIPOL = 0 0 0
```

La opción `LCALCPOL` habilita la evaluación de las contribuciones electrónicas de la polarización eléctrica mediante las expresiones de la fase de Berry, de acuerdo a la *Teoría Moderna de la Polarización*.

La contribución iónica, por otro lado, es obtenida mediante la evaluación de la ecuación 2.141 utilizando como cargas Z_i las cargas de valencia especificadas por el pseudopotencial (`ZVAL` en el archivo `POTCAR` o `OUTCAR`). La opción `DIPOL` especifica el centro de la celda con respecto al cual la contribución iónica es calculada, por lo tanto, la elección de este parámetro solo afecta al resultado de la contribución iónica y no de la electrónica.

De acuerdo a lo señalado en la documentación del paquete `pymatgen` (ver https://pymatgen.org/pymatgen.analysis.ferroelectricity.polarization.html), la componente iónica calculada por las rutinas de VASP no es siempre confiable dado que a veces difiere del resultado de la ecuación 2.141. Es por lo tanto recomendable calcular esta componente mediante las rutinas definidas en `pymatgen` que implementan correctamente dicha ecuación. Esto lo hemos corroborado con pruebas propias y otras investigaciones [56] también utilizan la rutina de `pymatgen` en lugar del resultado de VASP. Por estas razones, en esta investigación utilizamos el paquete `pymatgen` para el cálculo de esta componente, y en consecuencia, el valor específico de `DIPOL` no es relevante y lo fijamos en `DIPOL = 0 0 0` para todos los cálculos.

Por otra parte, la componente electrónica utilizada es la calculada por VASP y entregada en el archivo `OUTCAR`.

Código para la extracción de datos de polarización desde VASP

A continuación se muestra el código `getPolContributions.py` usado para la obtención de las contribuciones iónicas y electrónicas a la polarización de una configuración particular, luego de realizado el cálculo adicional en VASP. La construcción de la polarización formal es realizada posteriormente mediante un código Mathematica. El código `getPolContributions.py` se encuentra alojado en este enlace.

Se importan librerías `argparse` y `numpy`, junto con los módulos necesarios de `pymatgen`

```
import argparse
import numpy as np
from pymatgen.io.vasp.outputs import Vasprun, Outcar
from pymatgen.io.vasp.inputs import Poscar
from pymatgen.analysis.ferroelectricity.polarization import
    Polarization, zval_dict_from_potcar
```

Los archivos `POSCAR` (o `CONTCAR`) y `OUTCAR` son requeridos como argumentos para el código. Como argumento adicional se da la opción de entregar la polarización en unidades de μC/cm^2

```
parser = argparse.ArgumentParser(description='Calculate ionic and
    electronic contributions to electric polarization for a given
    structure.')

requiredArgs = parser.add_argument_group('Required arguments')
requiredArgs.add_argument('-pos','--poscar', type=str, nargs=1,
    required=True,
          help='POSCAR or CONTCAR file.')
requiredArgs.add_argument('-out','--outcar', type=str, nargs=1,
    required=True,
          help='OUTCAR file.')

optionalArgs = parser.add_argument_group('Optional arguments')
optionalArgs.add_argument('-conv', '--convert',
                    type=lambda x: (str(x).lower() in ['true', '1
    ', 'yes']), nargs=1, required=False, default=[True],
          help='Converts output polarization to units of muC/cm
    ^2. Default is True. Otherwise returns polarization in eA.')

args = parser.parse_args()
```

Se define una función que transforma las unidades eÅ (unidades de polarización que usa VASP en el OUTCAR) a μC/cm^2, y otra función que imprime los valores en un formato adecuado para Mathematica

```
def to_muC_cm2(pol, structure):
    '''
    Converts a Polarization array in eA to muC/cm^2
    '''
    # Conversion Constants
    etomuC = -1.6021766e-13
    cm2toA2 = 1e16
    units = etomuC * cm2toA2 / structure.lattice.volume
    return pol * units

def print_pol_mathematica_array(pol_ion, pol_elec, pol_q):
    '''
    Prints Polarization as Mathematica arrays, adding
   corresponding curly brackets {}
    '''
    np.set_printoptions(precision=8,suppress=True,threshold=np.
   inf)
    print("{", np.array2string(pol_ion, precision=8, separator=',
   ').replace("[","{").replace("]","}"),",")
    print(np.array2string(pol_elec, precision=8, separator=',').
   replace("[","{").replace("]","}"),",")
    print(np.array2string(pol_q, precision=8, separator=',').
   replace("[","{").replace("]","}"),"}")
```

Luego, se leen los archivos de VASP para obtener la estructura, acceder a los resultados del OUTCAR y obtener las cargas de valencia de los pseudopotenciales (Z_i)

```
struct = Poscar.from_file(args.poscar[0]).structure
out = Outcar(args.outcar[0])
convert_to_muC_cm2 = args.convert[0]
```

Utilizando los métodos de pymatgen se extrae $\boldsymbol{P}_{elec}$ desde el OUTCAR, $\boldsymbol{P}_{ion}$ es calculado a partir de la estructura y los valores Z_i de acuerdo a la ecuación 2.141, mientras que $\boldsymbol{P}_q$ se obtiene a partir de la estructura según la ecuación 2.140.

```
pol = Polarization.from_outcars_and_structures(structures=[struct
   ], outcars=[out], calc_ionic_from_zval=True)

pol_q = pol.get_lattice_quanta(convert_to_muC_per_cm2=False)[0]
```

```
pol_elec, pol_ion = pol.get_pelecs_and_pions(
    convert_to_muC_per_cm2=False)
pol_elec, pol_ion = (pol_elec[0], pol_ion[0])
```

Finalmente estos valores son convertidos a unidades de μC/cm^2 e impresos como arreglos para Mathematica

```
  if convert_to_muC_cm2 == True:
    print("Units: muC/cm2")
    pol_ion = to_muC_cm2(pol_ion,struct)
    pol_elec = to_muC_cm2(pol_elec,struct)
    pol_q = np.abs(to_muC_cm2(pol_q,struct))
else:
    print("Units: eA")

print("Pol = ", end="")
print_pol_mathematica_array(pol_ion, pol_elec, pol_q)
```

El código se ejecuta mediante el siguiente comando:

```
python getPolContributions.py -pos poscarfile -out outcarfile
```

donde `poscarfile` y `outcarfile` deben ser reemplazados por los archivos respectivos.

Código para la construcción de la polarización formal

De acuerdo a lo señalado en la sección 2.2.4.5, la polarización de una estructura en particular es conocida como polarización formal y es una cantidad multivaluada cuyos valores están separados por el cuanto de polarización. La suma $\boldsymbol{P}_{elec} + \boldsymbol{P}_{ion}$ de los valores obtenidos por el código `getPolContributions.py` corresponde a un único valor de entre todos los valores admitidos en la polarización formal. El *lattice* de $\boldsymbol{P}$ puede ser construido a partir de este valor utilizando $\boldsymbol{P}_q$. La construcción del *lattice* $\boldsymbol{P}$ se encuentra implementada en el código Mathematica `PolarizationLattices.nb`, alojado en el mismo enlace

En el código Mathematica `PolarizationLattices.nb` se definen dos funciones. La primera (`CenteredPol`) busca, a partir de $\boldsymbol{P}_{elec} + \boldsymbol{P}_{ion}$, el valor de $\boldsymbol{P}$ más cercano a $(0,0,0)$ que se encuentre dentro del rango $\pm\boldsymbol{P}_q$ en cada dirección. Luego en la función `PolLattice` se construye el *lattice* de $\boldsymbol{P}$ a partir del valor cercano a $(0,0,0)$, sumando/restando un número entero (`nlat`) de $\boldsymbol{P}_q$ en cada dirección. La función `PolLattice` entrega un arreglo (`Plat`) con los puntos del lattice generado.

```
CenteredPol[Pi_, Pe_, Pq_] := Module[{Psum, i},
  Psum = Mod[(Pi + Pe), Pq] ;
  For[i = 1, i <= 3,  i++,
    If[Psum[[i]] >=  Pq[[i]]/2, Psum[[i]] -= Pq[[i]]];
    If[Psum[[i]] <= - Pq[[i]]/2, Psum[[i]] += Pq[[i]]];
   ];
  Psum
]
```

```
PolLattice[Psum_, Pq_, nlat_: 2] := Module[{Plat, i, j, k},
  Plat = Flatten[Table[Psum + {i, j, k}*Pq , {i, -nlat, nlat}, {j
    , -nlat, nlat}, {k, -nlat, nlat}], 2];
  Plat
]
```

El lattice de polarización generado (`Plat`) puede ser visualizado por la siguiente función

```
PolLatticePlot[Plat_, color_: Blue, shape_: Disk[], size_: 6] :=
    Module[{Pxy, Pxz, Pyz, lunit, lx, ly, lz},
  pltMarker = Graphics[{color, shape}, ImageSize -> size];

  lunit = ToString[Superscript[" (\[Mu]C/cm", "2"], StandardForm]
    <> ")";
  lx = ToString[Subscript["P", "x"], StandardForm] <> lunit;
  ly = ToString[Subscript["P", "y"], StandardForm] <> lunit;
  lz = ToString[Subscript["P", "z"], StandardForm] <> lunit;

  Pxy = ListPlot[Plat[[All, {1, 2}]], FrameLabel -> {lx, ly},
   PlotMarkers -> pltMarker, PlotStyle -> color,
   pltLatticeOptions];
  Pxz = ListPlot[Plat[[All, {1, 3}]], FrameLabel -> {lx, lz},
   PlotMarkers -> pltMarker, PlotStyle -> color,
   pltLatticeOptions];
  Pyz = ListPlot[Plat[[All, {2, 3}]], FrameLabel -> {ly, lz},
   PlotMarkers -> pltMarker, PlotStyle -> color,
   pltLatticeOptions];
  {Pxy, Pxz, Pyz}
  ]
```

Ejemplo: Polarización de $BaTiO_3$

Como ejemplo, se muestra el procedimiento para obtener el *lattice* de polarización de $BaTiO_3$ en su fase paraeléctrica. Primero se debe ejecutar el código `getPolContributions.py` en la carpeta que contiene el cálculo de polarización de VASP, lo que entrega lo siguiente

```
❯ python getPolContributions.py -pos CONTCAR -out OUTCAR
Units: muC/cm2
Pol = { {758.47420053,758.47420053,801.10312034} ,
{-0.,-0.,-0.} ,
{ 94.80927507, 94.80927507,100.13789004} };
```

Fig. A.1. Contribuciones de la polarización obtenida por `getPolContributions.py`

Tomando estos resultados y utilizando las funciones definidas previamente, se calcula y grafica el *lattice* de polarización con el siguiente código

```
(* En \[Mu]C/cm2 *)
Pol = {{758.47420053, 758.47420053, 801.10312034},
    {-0., -0., -0.},
    {94.80927507, 94.80927507, 100.13789004}};

(* Separando cada contribucion y el cuanto de P *)
Pion = Pol[[1]]; Pelec = Pol[[2]]; Pq = Pol[[3]];

(* Obtencion del valor centrado *)
Psum = CenteredPol[Pion, Pelec, Pq];

(* Construccion del Lattice de Polarizacion *)
PBTOCentro = PolLattice[Psum, Pq] ;

(* Grafico de las proyecciones del lattice de P *)
PBTOCentroPlot = PolLatticePlot[PBTOCentro, Blue, Disk[], 9]
```

En la Figura A.2 se compara el *lattice* de $\boldsymbol{P}$ de la fase paraeléctrica (azul) con el de la fase polar (naranja) obtenida repitiendo el mismo procedimiento. La diferencia entre ellas, de $42.7\ \mu C/cm^2$, corresponde a la polarización espontánea de $BaTiO_3$ y es consistente con valores reportados en la literatura [56].

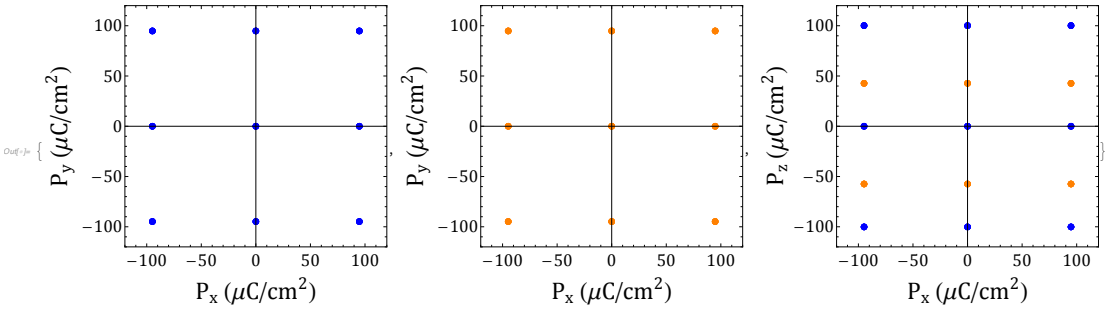

Fig. A.2. Proyecciones de la red de polarización, graficadas por la función `PolLatticePlot` de `PolarizationLattices.nb`, de las fases paraeléctrica (azul) y polar (naranja).

B

Apéndice B

B.1. Extensión de resultados de simulaciones de STFC

En esta sección se presentan tablas que resumen resultados de cálculos de los sistemas deficientes de $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ para $\delta = 0.125$ y $\delta = 0.25$, adicionales a los resultados presentados en la sección 3.4. Las siguientes tablas muestran, de entre todas la inicializaciones señaladas en la sección 3.1.1, los resultados e inicializaciones de los estados que se encuentran dentro de hasta 60 meV/$f.u.$ por sobre el estado de menor energía correspondiente a cada configuración de vacancias. La columna "Init" señala el ordenamiento entre Fe y Co (FM o AFM), junto con los estados de valencia ($2+$, $3+$ o $4+$) y estados de espín (h o l) respectivos. Los estados seleccionados para la investigación se encuentran descatados en celeste. Estos estados fueron luego refinados por lo que las energías difieren ligeramente de los resultados presentados en la Figura 3.9 de la sección 3.4.

B.1.1. Resultados de $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ con $\delta = 0.125$

Tab. B.1. Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.125$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
					$[100]_a$				
8.0356	7.98585	7.98585	512.461	3.474	-2.847	0.942	0.	0.	AFM/33/lh
8.00767	8.00521	8.00521	513.159	3.891	-3.118	0.885	0.191275	0.	AFM/42/hl
8.02893	7.99537	7.99537	513.258	3.644	2.885	6.919	5.33188	0.	FM/42/hh
8.04888	7.97624	7.97624	512.074	4.061	3.445	8.878	43.415	0.1901	FM/24/hh
					$[100]_b$				
8.05321	7.98799	8.02959	516.534	3.43	-2.935	0.849	55.568	0.3681	AFM/42/hh
8.0233	8.01109	8.02602	515.875	3.352	-2.899	0.83	56.2127	0.2001	AFM/33/hh
8.03321	7.96386	8.02225	513.227	4.002	-3.356	0.835	86.8772	0.1601	AFM/42/lh
8.03365	7.96446	8.0137	512.747	4.09	3.464	8.91	107.765	0.2401	FM/42/hh
					$[100]_c$				
8.00067	7.99794	8.02855	513.738	3.628	2.856	6.912	58.1137	0.	FM/42/lh
7.99056	8.01375	8.01594	513.295	4.118	-3.316	0.904	64.4064	0.6303	AFM/33/hh
8.03441	7.96002	8.02656	513.331	4.1	-3.303	0.908	84.1987	0.4602	AFM/42/hh
8.00299	7.98269	8.03075	513.048	4.109	-3.326	0.929	86.8005	0.6603	AFM/24/hh
8.0383	7.96294	8.02523	513.683	4.178	3.428	8.931	106.665	0.5002	FM/42/hh
					$[100]_d$				
8.01649	8.02991	8.02991	516.9	3.57	2.878	6.943	122.226	0.	FM/42/lh
7.98928	8.02996	8.02996	515.15	4.082	-3.329	0.89	131.87	0.7403	AFM/33/hh
8.02556	8.02951	8.02951	517.433	3.473	-2.901	0.873	134.989	0.	AFM/24/hl
7.99677	8.0277	8.0277	515.344	4.182	3.48	8.967	164.132	0.6403	FM/33/hh
					$[100]_e$				
7.99247	8.07088	8.01205	516.827	3.571	2.884	6.929	140.247	0.	FM/42/hl
7.98525	8.04509	8.02464	515.519	4.074	-3.305	0.901	143.602	0.6203	AFM/24/hl
7.98792	8.04551	8.02182	515.538	4.181	3.467	8.95	177.088	0.5802	FM/33/hh
					$[100]_f$				
7.98294	8.04508	8.02183	515.189	4.092	-3.329	0.886	142.161	0.7904	AFM/24/hl
7.98968	8.05265	8.03824	517.165	3.582	2.882	6.936	149.563	0.0401	FM/24/hl
7.99007	8.04148	8.02082	515.354	4.193	3.478	8.958	174.517	0.7804	FM/33/hh
					$[100]_g$				
8.00591	7.99844	8.06733	516.589	3.529	2.883	6.913	142.186	0.2762	FM/24/hl
7.97143	8.01412	8.06045	514.934	4.08	-3.306	0.894	160.717	0.5868	AFM/33/hh
7.9691	8.01165	8.05988	514.588	4.078	-3.305	0.894	161.522	0.5753	AFM/24/hl
7.98189	8.00955	8.05996	515.284	4.189	3.473	8.952	195.436	0.7479	FM/33/hh

Tab. B.2. Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.125$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
				$[110]_a$					
8.00835	8.00835	7.98604	512.175	4.076	3.459	8.954	71.0405	0.5203	FM/24/hh
8.00873	8.00873	7.98585	512.211	4.079	-3.462	0.821	72.0839	0.4903	AFM/24/hl
7.99339	7.99339	8.0887	516.822	3.479	2.893	6.922	79.1782	0.	FM/42/ll
				$[110]_b$					
8.00293	8.00293	8.03344	514.517	3.793	2.871	7.073	66.8808	0.	FM/42/hl
8.00112	8.00112	8.03327	514.274	3.788	-2.873	1.153	67.0717	0.	AFM/42/hh
8.00223	8.00223	8.03128	514.288	-3.792	2.903	-1.168	77.8939	0.	FM/42/lh
7.98302	7.98302	8.05068	513.059	4.157	3.415	8.948	91.2059	0.4802	FM/24/hh
7.99819	7.99819	8.03386	513.934	4.155	3.414	8.981	107.553	0.3802	FM/42/hh
7.99834	7.99834	8.03138	513.795	4.159	-3.418	0.902	109.437	0.3602	AFM/42/hl
				$[110]_c$					
8.01272	8.03025	7.96716	512.64	4.072	3.445	8.942	89.6834	0.3602	FM/24/hh
8.01254	8.03014	7.96584	512.537	4.075	-3.448	0.835	91.3747	0.3402	AFM/42/hh
8.06316	8.00199	8.00024	516.186	3.488	-2.895	0.953	93.3404	0.	AFM/42/lh
8.01471	7.98913	8.00753	512.726	4.075	-3.459	0.834	108.987	0.4302	AFM/24/hl
				$[110]_d$					
8.01602	8.03783	7.96828	513.407	4.169	-3.397	0.906	88.8492	0.3902	AFM/33/lh
8.02273	7.9752	8.024	513.399	4.173	-3.397	0.901	89.0047	0.5002	AFM/33/hh
7.98756	8.0485	7.99888	514.231	3.804	2.867	7.156	91.8884	0.	FM/42/hl
7.987	8.04883	7.99976	514.273	3.802	-2.872	1.243	92.7033	0.	AFM/24/hl
8.03498	7.99557	7.98794	513.179	4.171	3.41	8.946	109.157	0.4102	FM/24/hh
8.03365	7.9943	7.98635	512.91	4.171	-3.412	0.928	109.931	0.4027	AFM/24/hh
7.9815	8.07259	7.98748	514.645	3.823	2.843	7.051	114.781	0.	FM/42/hh
				$[110]_e$					
8.01793	7.96893	8.05176	514.462	4.169	3.454	8.999	167.417	0.7003	FM/33/lh
7.95831	8.02235	8.05178	514.061	4.171	-3.461	0.874	170.172	0.6804	AFM/24/hl
				$[110]_f$					
8.02205	7.96745	8.05874	515.076	4.158	3.442	8.993	173.099	0.5408	FM/24/hh
8.02027	7.96517	8.05553	514.61	4.16	-3.446	0.89	173.496	0.5408	AFM/42/hh
8.01909	8.00801	8.01206	514.51	4.159	-3.454	0.885	194.847	0.5523	AFM/42/lh
				$[110]_g$					
8.0399	7.97751	8.01525	514.085	4.169	3.445	8.991	188.136	0.6788	FM/33/hh
8.03955	7.97648	8.01553	514.014	4.17	-3.449	0.884	188.659	0.6903	AFM/33/hh
8.04101	8.02365	7.96526	513.905	-4.167	-3.446	-8.989	190.745	0.5638	AFM/42/ll

Tab. B.3. Resultados de configuraciones $[111]$ para $\delta = 0.125$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
				$[111]_a$					
7.97715	8.01486	8.01486	512.435	4.083	3.459	8.951	88.7117	0.4602	FM/42/ll
7.97442	8.01416	8.01416	512.171	4.081	-3.459	0.825	89.0581	0.4702	AFM/24/hl
8.08425	7.99874	7.99874	517.229	3.523	2.892	6.928	97.9916	0.	FM/42/lh
				$[111]_b$					
8.02238	8.01366	8.01366	515.187	3.883	2.864	7.238	89.1911	0.	FM/42/hh
8.01975	8.01428	8.01428	515.098	3.882	-2.863	1.352	89.5659	0.	AFM/33/hh
8.01936	8.0119	8.0119	514.768	-3.893	-2.878	-7.113	99.2132	0.	AFM/33/ll
8.04826	7.98883	7.98883	513.651	4.165	-3.407	0.937	107.642	0.3402	AFM/24/hh
8.04574	7.98616	7.98616	513.147	4.165	3.408	8.949	108.134	0.3402	FM/24/hh
8.02419	8.00373	8.00373	514.027	4.166	3.409	8.979	126.048	0.3902	FM/33/hh
				$[111]_c$					
8.00835	8.04445	7.98436	514.375	4.173	3.439	8.979	196.925	0.4902	FM/33/hh
8.00702	8.04371	7.98619	514.359	4.174	-3.44	0.885	197.143	0.5003	AFM/24/hh

B.1.2. Resultados de $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ con $\delta = 0.25$

Tab. B.4. Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.25$ (Parte I).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
					$[100]_a$				
7.92615	8.04618	8.04618	513.147	3.638	2.869	7.026	0.	1.1276	FM/hh
7.9264	8.04708	8.04708	513.278	3.62	-2.878	1.047	2.88585	0.9895	AFM/hh
					$[100]_b$				
8.10422	8.02731	8.01444	521.333	4.065	-2.845	0.877	31.2987	1.4727	AFM/hh
8.10615	8.02775	8.01298	521.377	4.086	2.906	6.883	40.9229	1.4957	FM/hh
					$[100]_c$				
8.04907	8.04253	8.02338	519.219	3.575	-2.869	0.953	109.247	0.7109	AFM/hl
8.05019	8.04223	8.02393	519.301	3.59	2.899	6.958	115.029	0.8947	FM/hl
					$[100]_d$				
8.07545	8.08252	7.90336	515.853	4.15	-2.859	0.949	101.737	1.5993	AFM/hh
8.10181	8.08008	7.90139	517.251	4.154	-2.831	2.844	120.058	1.0086	AFM/hl
8.10335	8.05576	7.90786	516.215	4.171	2.923	8.855	120.859	1.3001	FM/hh
8.10102	8.08083	7.90414	517.428	4.17	2.9	6.979	126.475	1.0309	FM/hl
					$[100]_e$				
7.95653	8.1057	8.04452	518.817	4.06	2.917	6.855	59.5416	1.4383	FM/hh
7.93938	8.12335	8.04427	518.81	4.045	-2.865	0.864	87.1731	1.4957	AFM/hh
7.93329	8.12277	8.05606	519.134	4.084	-2.864	2.837	102.66	1.2768	AFM/hl
					$[100]_f$				
8.07835	8.02351	8.05707	522.233	4.021	-2.864	0.895	180.287	0.8548	AFM/hl
8.0799	8.02141	8.04751	521.576	4.018	-2.853	0.895	188.141	1.0816	AFM/hh
8.0788	8.03084	8.0814	524.317	4.048	2.901	6.874	204.225	0.978	FM/hh
					$[100]_g$				
8.0656	8.02927	8.02927	519.951	4.154	2.892	6.986	206.018	0.	FM/hh
8.05562	8.05984	8.05984	523.26	3.657	-2.85	0.952	212.679	0.2071	AFM/hh

Tab. B.5. Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.25$ (Parte II).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
				$[100]_h$					
8.10088	7.99528	8.01486	519.11	4.059	2.906	6.849	115.312	1.2427	FM/hh
8.10281	7.99417	8.00647	518.619	4.052	2.905	6.854	116.418	1.005	FM/hl
8.0564	8.00586	8.07841	521.029	4.056	-2.866	2.847	160.808	0.8557	AFM/hl
8.06271	8.00924	8.04297	519.38	4.017	-2.865	0.888	163.129	1.2311	AFM/hh
				$[100]_i$					
8.09507	8.05541	7.91564	516.172	2.842	2.897	5.066	96.6974	0.5774	FM/hl
8.10221	8.04924	7.91701	516.32	2.785	-2.91	-0.995	100.794	0.5663	AFM/hl
8.12627	8.03097	7.92044	516.902	2.889	-2.932	0.891	103.632	1.001	AFM/hh
				$[100]_j$					
8.07257	8.03125	8.03125	520.668	3.39	-2.905	0.787	140.594	0.7169	AFM/hl
8.0684	8.0344	8.0344	520.815	3.401	2.912	6.815	141.086	0.7306	FM/hl
				$[100]_k$					
7.98734	8.04887	8.04887	517.455	4.045	-2.856	0.891	118.808	1.0547	AFM/hh
7.98366	8.04748	8.04748	517.037	4.045	-2.856	2.814	119.547	1.0633	AFM/hl
7.98847	8.04668	8.04668	517.246	4.065	2.905	8.833	128.232	1.0634	FM/hh
7.98804	8.04688	8.04688	517.244	4.065	2.905	6.909	128.335	1.0625	FM/hl
				$[100]_l$					
8.0501	8.01944	8.1001	522.92	4.055	-2.85	2.806	185.695	1.1576	AFM/hl
8.04297	8.01866	8.08101	521.175	4.066	2.91	8.805	187.732	1.0113	FM/hh
				$[100]_m$					
8.02612	8.12254	7.94835	518.172	4.081	-2.865	2.836	76.1281	1.4439	AFM/hl
8.02548	8.12324	7.94833	518.174	4.087	-2.865	0.877	77.6269	1.3049	AFM/hh
8.04235	8.10339	7.95696	518.557	4.09	2.934	8.826	81.6237	1.4467	FM/hh
8.03165	8.12539	7.94485	518.483	4.108	2.917	6.873	86.5639	1.4527	FM/hl
				$[100]_n$					
8.00702	8.05657	8.05657	519.723	4.036	-2.851	2.809	155.43	0.8694	AFM/hl
8.01341	8.0568	8.0568	520.167	4.057	2.906	6.909	164.062	1.0198	FM/hl
8.01292	8.05656	8.05656	520.103	4.057	2.906	8.83	164.493	0.8753	FM/hh
				$[100]_o$					
8.06098	8.07084	7.96468	518.174	4.148	-2.845	2.859	212.545	1.2129	AFM/hl
8.0607	8.0708	7.96624	518.254	4.15	-2.845	0.935	213.342	1.0661	AFM/hh
8.06088	8.07309	7.96163	518.113	4.166	2.906	6.944	219.912	0.7594	FM/hl
8.06762	8.07067	7.96645	518.704	4.161	2.939	8.859	253.233	1.061	FM/hh
				$[100]_p$					
8.06297	8.10735	7.96155	520.441	4.047	-2.884	2.805	235.063	0.4324	AFM/hh
8.05897	8.07909	8.00093	520.934	4.05	-2.886	2.802	243.207	0.2994	AFM/hl
8.05958	8.07942	7.99719	520.751	4.067	2.921	8.841	249.029	0.3044	FM/hl
8.08941	8.09437	7.97445	522.156	4.045	2.934	8.81	263.724	0.3019	FM/hh
8.0715	8.11196	7.97538	522.193	4.049	-2.9	2.837	265.786	0.452	AFM/hh

Tab. B.6. Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.25$ (Parte I).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
					$[110]_a$				
8.02984	7.95374	8.11557	518.319	4.055	-2.89	0.884	101.051	1.5763	AFM/hh
8.02596	7.95705	8.1157	518.293	4.053	2.895	6.895	101.656	1.3406	FM/hl
					$[110]_b$				
7.9245	8.06947	8.07102	516.113	2.808	2.913	5.074	152.29	0.	FM/hl
7.85046	8.09043	8.06794	512.424	3.662	-3.471	0.9	193.362	0.	AFM/hl
7.90115	8.03724	8.07276	512.648	3.667	3.46	9.031	204.912	0.0806	FM/hh
					$[110]_c$				
8.04922	8.0889	8.00725	521.346	4.017	-2.879	0.909	187.284	1.2851	AFM/hl
8.03822	8.09016	8.0107	520.939	4.015	2.884	6.932	190.556	1.3329	FM/hl
					$[110]_d$				
8.04574	8.04871	8.062	521.888	3.561	2.91	6.955	116.77	0.8871	FM/hl
8.0466	8.04672	8.06193	521.821	3.559	-2.911	0.891	117.584	0.9898	AFM/hl
					$[110]_e$				
8.02588	8.04305	8.04601	519.381	4.021	2.894	6.925	140.268	1.1825	FM/hl
8.02474	8.04444	8.04405	519.276	4.017	-2.887	0.918	140.721	1.3577	AFM/hh
8.03069	8.03502	8.07527	521.056	4.063	-2.896	2.856	141.266	0.8749	AFM/hl
					$[110]_f$				
8.06035	8.06035	8.03361	521.845	3.557	-2.913	0.888	130.494	1.1276	AFM/hh
8.0495	8.0495	8.0648	522.38	3.589	2.906	6.965	149.559	1.155	FM/hl
8.04947	8.04947	8.05757	521.977	3.559	-2.908	0.886	154.267	0.8558	AFM/hl
					$[110]_g$				
8.04167	8.0354	8.08094	522.001	4.091	-2.89	2.822	138.898	1.1347	AFM/hl
8.04374	8.03738	8.0769	522.017	4.094	2.89	6.928	141.078	0.8955	FM/hl
					$[110]_h$				
7.90113	8.10263	8.05283	515.541	4.171	2.893	8.88	103.478	1.4267	FM/hh
7.90146	8.10439	8.05286	515.677	4.182	-2.894	0.992	107.521	1.4727	AFM/hh
7.89625	8.10146	8.07747	516.725	4.172	-2.871	2.846	112.305	1.1579	AFM/hl
7.89537	8.10387	8.07714	516.8	4.18	2.87	7.022	115.852	1.1534	FM/hl

Tab. B.7. Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.25$ (Parte II).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
					$[110]_i$				
8.02648	8.05762	8.04573	520.346	4.046	-2.89	0.883	122.249	1.7374	AFM/hh
8.01977	8.08497	8.03179	520.775	4.039	2.884	6.913	153.633	1.4876	FM/hl
					$[110]_j$				
8.07052	8.06488	8.02881	522.501	4.161	2.876	6.955	74.6723	1.5533	FM/hh
8.07111	8.06265	8.03013	522.486	4.163	-2.879	2.915	75.5949	1.5533	AFM/hh
					$[110]_k$				
8.07753	8.07753	8.02834	523.785	3.678	-2.881	0.964	161.055	0.2848	AFM/hl
8.0606	8.0606	8.06319	523.833	3.671	2.88	6.946	179.866	0.1454	FM/hl
					$[110]_l$				
8.04857	8.04857	7.97972	516.922	2.836	-2.904	0.822	97.0069	0.3682	AFM/hh
8.04929	8.04929	7.97895	516.965	2.835	2.906	6.92	97.3331	0.3337	FM/hh
8.0633	8.0633	7.97465	518.487	2.845	-2.928	0.88	138.561	0.	AFM/hl
					$[110]_m$				
8.0473	8.0473	8.03815	520.543	4.012	2.878	6.93	149.91	1.0149	FM/hl
8.04487	8.04487	8.03551	520.058	4.013	-2.881	0.904	151.067	1.2312	AFM/hh
					$[110]_n$				
8.04119	8.04119	8.00509	517.616	4.027	2.88	6.929	116.314	1.1573	FM/hl
8.04097	8.04097	8.0063	517.665	4.029	-2.883	0.895	116.479	1.1358	AFM/hl
					$[110]_o$				
8.08291	8.08291	7.92381	517.689	4.152	2.87	7.019	78.1905	1.1608	FM/hl
8.08294	8.08294	7.92339	517.666	4.154	-2.873	2.854	78.7653	1.267	AFM/hl
8.08318	8.08318	7.92421	517.75	4.152	2.873	8.818	81.2471	1.1506	FM/hh
					$[110]_p$				
8.02463	8.03887	8.08907	521.816	4.16	2.89	8.913	168.556	1.1646	FM/hh
8.02036	8.03665	8.09081	521.506	4.162	2.884	6.971	171.085	1.16	FM/hl
8.01724	8.03623	8.08825	521.112	4.161	-2.884	2.885	173.587	1.218	AFM/hl
8.01775	8.03765	8.08863	521.261	4.163	-2.883	0.944	174.721	1.2113	AFM/hh
					$[110]_q$				
8.0259	8.03538	8.1265	524.084	4.084	-2.911	0.883	183.27	0.7525	AFM/hh
8.01371	8.03261	8.13683	523.776	4.082	2.902	8.902	196.279	0.7302	FM/hh
8.01049	8.06136	8.11067	523.748	4.081	2.903	8.897	201.201	0.604	FM/hl
8.0108	8.06081	8.11068	523.733	4.083	-2.906	2.817	202.351	0.6035	AFM/hl

Tab. B.8. Resultados de configuraciones $[111]$ para $\delta = 0.25$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å^3)	μ_B/Fe	μ_B/Co	$\mu_B/u.c.$	ΔE (meV/$f.u.$)	E_{bg} (eV)	Init
					$[111]_a$				
8.01612	8.05374	8.05374	519.947	4.028	-2.879	0.917	178.372	1.0242	AFM/hl
8.01154	8.05379	8.05379	519.657	4.026	2.879	6.942	179.157	1.0195	FM/hl
					$[111]_b$				
7.9742	8.05251	8.05251	517.07	2.847	2.904	6.921	122.636	0.2762	FM/hh
7.97261	8.05289	8.05289	517.015	2.849	-2.904	0.83	123.709	0.144	AFM/hl
7.97329	8.05195	8.05195	516.939	2.821	2.904	5.071	128.379	0.1441	FM/hl
7.86155	8.07677	8.07677	512.842	3.671	-3.463	0.905	175.724	0.	AFM/hh
					$[111]_c$				
7.98903	8.04804	8.04804	517.458	4.032	-2.881	0.901	142.249	1.139	AFM/hl
7.98806	8.04802	8.04802	517.391	4.032	2.881	6.926	142.273	1.1569	FM/hl
					$[111]_d$				
8.06415	8.04134	8.06415	522.753	3.575	-2.91	0.897	107.881	0.9961	AFM/hl
8.06469	8.03984	8.06469	522.736	3.572	2.91	6.967	108.336	1.0386	FM/hl
					$[111]_e$				
8.05597	8.0326	8.05132	520.992	4.047	2.892	6.917	116.413	1.3058	FM/hl
8.05706	8.03253	8.05186	521.095	4.048	-2.892	0.892	117.884	1.4585	AFM/hl
					$[111]_f$				
7.91552	8.08686	8.08686	517.653	4.162	2.873	7.013	95.8593	1.1572	FM/hl
7.91482	8.08731	8.08731	517.666	4.162	-2.873	2.864	95.9346	1.1243	AFM/hl
7.91753	8.08785	8.08785	517.912	4.162	2.875	8.815	98.8808	1.1736	FM/hh
					$[111]_g$				
8.05297	8.0507	8.05297	522.005	4.158	-2.859	0.99	163.452	0.	AFM/hh
8.05204	8.03673	8.05204	521.021	4.16	2.868	7.023	179.993	0.	FM/hh
					$[111]_h$				
7.97628	8.0998	8.05545	520.425	4.166	2.895	8.877	172.381	1.3517	FM/hh
7.97542	8.09639	8.04962	519.775	4.165	-2.9	2.889	179.101	1.1994	AFM/hl
8.01043	8.06963	8.06711	521.468	4.175	2.894	6.969	211.739	1.3525	FM/hl
8.00949	8.06567	8.06198	520.818	4.17	-2.888	0.983	227.978	1.1708	AFM/hh
					$[111]_i$				
8.01973	8.10241	8.05361	523.314	4.092	-2.911	2.807	222.293	0.7516	AFM/hl
8.02207	8.10116	8.05507	523.483	4.1	-2.91	0.891	227.248	0.7522	AFM/hh
8.00571	8.09011	8.07737	523.145	4.101	2.906	6.956	243.737	0.7551	FM/hl

C

Apéndice C

C.1. Presentaciones del trabajo en eventos y publicaciones

Presentaciones de Póster:

- M. Opazo, **E. Cortés**, S. P. Ong, P. Vargas, C. A. Ross y J. M. Florez, "*Oxygen-deficiency Tuning of* $SrTi_{1-x-y}Fe_xCo_yO_{3-\delta}$ *Perovskite Magnetic Properties and Electric Polarization*", 4th International Conference on Materials Science, ICMS 2017. Valdivia, Chile.
- **E. Cortés**, M. Opazo, M. Solis, C. A. Ross y J. M. Florez, "*Polarización eléctrica en* $SrTiFeCoO_{3-\delta}$*: Un estudio Ab-Initio*", V Congreso Nacional de Nanotecnología, CNN 2018. Pucón, Chile.
- **E. Cortés**, M. Opazo, P. Vargas, S. P. Ong, C. A. Ross y J. M. Florez, "*Prediciendo un multiferroico inducido por vacancias de oxígeno:* $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$", X Escuela de Nanoestructuras, 2019. Valparaíso, Chile.

Publicación (preprint):

- E. A. Cortés, S. P. Ong, C. A. Ross, and J. M. Florez, "*Oxygen vacancy induced electric polarization changes in Fe,Co-substituted* $SrTiO_{3-\delta}$". https://arxiv.org/abs/1910.00176.

Bibliografía

[1] Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier y Morgan Trassin The evolution of multiferroics *Nature Reviews Materials* **1**, 8 (2016), (vid. págs. 1-3, 5, 26, 29-32, 34, 130).

[2] Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong y Zhifeng Ren Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology *Advances in Physics* **64**, 5-6 (2015), (vid. págs. 2, 5, 6, 13, 26, 29, 36).

[3] N A Spaldin y R Ramesh Advances in magnetoelectric multiferroics *Nature Materials* **18**, 3 (2019), (vid. págs. 2, 3, 33, 130).

[4] Nicola A Spaldin *Magnetic Materials* Fundamentals and Applications Cambridge University Press, 2010 (vid. págs. 2, 16, 20, 26, 28-30).

[5] Claude Ederer y Nicola A. Spaldin Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals *Physical Review B* **76**, 21 (2007), (vid. pág. 2).

[6] Nicola A Spaldin, Manfred Fiebig y Maxim Mostovoy The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 4 (2008), (vid. pág. 2).

[7] Anne S Zimmermann, Dennis Meier y Manfred Fiebig Ferroic nature of magnetic toroidal order *Nature Communications* **5**, 1 (2014), (vid. pág. 2).

[8] Jannis Lehmann, Claire Donnelly, Peter M Derlet, Laura J Heyderman y Manfred Fiebig Poling of an artificial magneto-toroidal crystal *Nature Nanotechnology* **14**, 2 (2019), (vid. pág. 2).

[9] Melvin M Vopson Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **40**, 4 (2015), (vid. pág. 3).

[10] Martin Gajek, Manuel Bibes, Stéphane Fusil y col. Tunnel junctions with multiferroic barriers *Nature Materials* **6**, 4 (2007), (vid. pág. 3).

[11] Daniel Khomskii Classifying multiferroics: Mechanisms and effects *Physics* **2**, (2009), (vid. pág. 3).

[12] Richard J D Tilley *Perovskites* Structure-Property Relationships Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2016 (vid. págs. 4, 23, 24, 26).

[13] Nicole A Benedek y Craig J Fennie Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 26 (2013), (vid. pág. 4).

[14] Gerald F Dionne *Magnetic Oxides* Boston, MA: Springer US, 2009 (vid. págs. 4, 16, 18, 20).

[15] J. T. Heron, D. G. Schlom y R. Ramesh Electric field control of magnetism using BiFeO3-based heterostructures *Applied Physics Reviews* **1**, 2 (2014) Publisher: American Institute of Physics, (vid. pág. 5).

[16] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget y col. Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO 3 Single Crystals at Room Temperature *Physical Review Letters* **100**, 22 (2008), (vid. págs. 5, 26).

[17] T Aoyama, K Yamauchi, A Iyama y col. Giant spin-driven ferroelectric polarization in $TbMnO_3$ under high pressure *Nature Communications* **5**, 1 (2014), (vid. págs. 6, 27).

[18] T Kimura, T Goto, H Shintani y col. Magnetic control of ferroelectric polarization *Nature* **426**, 6 (2003), (vid. págs. 6, 27).

[19] Yun-Yi Pai, Anthony Tylan-Tyler, Patrick Irvin y Jeremy Levy Physics of $SrTiO_3$-based heterostructures and nanostructures: a review *Reports on Progress in Physics* **81**, 3 (2018), (vid. págs. 7, 88, 94, 95).

[20] Ulrich Aschauer y Nicola A Spaldin Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite $SrTiO_3$ *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 12 (2014), (vid. pág. 7).

[21] Xian Li, Tian Qiu, Jiahao Zhang y col. Terahertz field–induced ferroelectricity in quantum paraelectric $SrTiO_3$ *Science* **364**, 6 (2019), (vid. págs. 7, 9, 88).

[22] W. Zhong y David Vanderbilt Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ *Physical Review B* **53**, 9 (1996), (vid. pág. 7).

[23] K. A. Müller y H. Burkard $SrTiO_3$: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K *Physical Review B* **19**, 7 (1979), (vid. pág. 7).

[24] J H Haeni, P Irvin, W Chang y col. Room-temperature ferroelectricity in strained $SrTiO_3$ **430**, (2004), (vid. págs. 7, 88).

[25] Sebastian E. Reyes-Lillo, Karin M. Rabe y Jeffrey B. Neaton Ferroelectricity in [111]-oriented epitaxially strained SrTiO 3 from first principles *Physical Review Materials* **3**, 3 (2019), (vid. págs. 7, 88).

[26] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer y A. Loidl Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in $SrTiO_3$ *Physical Review B* **52**, 18 (1995), (vid. págs. 7, 88).

[27] Carl Willem Rischau, Xiao Lin, Christoph P. Grams y col. A ferroelectric quantum phase transition inside the superconducting dome of $Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-\delta}$ *Nature Physics* **13**, 7 (2017), (vid. págs. 7, 88).

[28] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma y col. Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite *Physical Review Letters* **82**, 17 (1999), (vid. págs. 7, 88).

[29] Konstantin Klyukin y Vitaly Alexandrov Effect of intrinsic point defects on ferroelectric polarization behavior of $SrTiO_3$ *Physical Review B* **95**, 3 (2017), (vid. págs. 7, 88).

[30] T F Nova, A S Disa, M Fechner y A Cavalleri Metastable ferroelectricity in optically strained $SrTiO_3$ *Science* **364**, 6 (2019), (vid. págs. 7, 88).

[31] Yajun Zhang, Jie Wang, Mpk Sahoo, Takahiro Shimada y Takayuki Kitamura Mechanical control of magnetism in oxygen deficient perovskite $SrTiO_3$ *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 40 (2015), (vid. pág. 8).

[32] Oleg O. Brovko y Erio Tosatti Controlling the magnetism of oxygen surface vacancies in $SrTiO_3$ through charging *Physical Review Materials* **1**, 4 (2017), (vid. pág. 8).

[33] Alejandro Lopez-Bezanilla, P. Ganesh y Peter B. Littlewood Research Update: Plentiful magnetic moments in oxygen deficient $SrTiO_3$ *APL Materials* **3**, 10 (2015), (vid. págs. 8, 92).

[34] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri y col. Evaluation of the relationship between the magnetism and the optical properties in $SrTiO_{3-\delta}$ defective systems: Experimental and theoretical studies *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **478**, (2019), (vid. pág. 8).

[35] Dong Hun Kim, Lei Bi, Peng Jiang, Gerald F. Dionne y C. A. Ross Magnetoelastic effects in $SrTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Fe, Co, or Cr) epitaxial thin films *Physical Review B* **84**, 1 (2011), (vid. págs. 8, 9, 23, 92, 97, 98, 100).

[36] Dong Hun Kim, Nicolas M. Aimon, Lei Bi, Gerald F. Dionne y C. A. Ross The role of deposition conditions on the structure and magnetic properties of $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ films *Journal of Applied Physics* **111**, 7 (2012), (vid. págs. 8, 92, 100).

[37] Astera S. Tang, Jonathan Pelliciari, Qi Song y col. XMCD study of magnetism and valence state in iron-substituted strontium titanate *Physical Review Materials* **3**, 5 (2019), (vid. págs. 8, 9, 87, 92, 100).

[38] Taichi Goto, Dong Hun Kim, Xueyin Sun y col. Magnetism and Faraday Rotation in Oxygen-Deficient Polycrystalline and Single-Crystal Iron-Substituted Strontium Titanate *Physical Review Applied* **7**, 2 (2017), (vid. págs. 8, 9, 87, 92, 94, 97, 100, 130).

[39] Lei Bi, Hyun-Suk Kim, Gerald F Dionne y C A Ross Structure, magnetic properties and magnetoelastic anisotropy in epitaxial $Sr(Ti_{1-x}Co_x)O_3$ films *New Journal of Physics* **12**, 4 (2010), (vid. págs. 9, 97, 98).

[40] J. M. Florez, S. P. Ong, M. C. Onbaşli y col. First-principles insights on the magnetism of cubic $SrTi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ *Applied Physics Letters* **100**, 25 (2012), (vid. págs. 9, 87, 90, 92-94, 97, 98).

[41] Agham B. Posadas, Chandrima Mitra, Chungwei Lin y col. Oxygen vacancy-mediated room-temperature ferromagnetism in insulating cobalt-substituted $SrTiO_3$ epitaxially integrated with silicon *Physical Review B* **87**, 14 (2013), (vid. págs. 9, 94).

[42] Chandrima Mitra, Chungwei Lin, Agham B. Posadas y Alexander A. Demkov Role of oxygen vacancies in room-temperature ferromagnetism in cobalt-substituted $SrTiO_3$ *Physical Review B* **90**, 12 (2014), (vid. págs. 9, 87, 92, 94, 95).

[43] Astera S. Tang, Mehmet C. Onbasli, Xueyin Sun y Caroline A. Ross Thickness-Dependent Double-Epitaxial Growth in Strained $SrTi_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ Films *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 8 (2018), (vid. págs. 9, 92).

[44] Mehmet C. Onbaşli, Taichi Goto, Astera Tang y col. Oxygen partial pressure dependence of magnetic, optical and magneto-optical properties of epitaxial cobalt-substituted $SrTiO_3$ films *Optics Express* **23**, 10 (2015), (vid. pág. 9).

[45] Y.G. Wang, X.G. Tang, Q.X. Liu, Y.P. Jiang y Z.Y. Feng Ferroelectric and ferromagnetic properties of $SrTi_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ thin films *Solid State Communications* **202**, (2015), (vid. págs. 9, 88, 118).

[46] Yi-Guang Wang, Xin-Gui Tang, Qiu-Xiang Liu, Yan-Ping Jiang y Li-Li Jiang Room Temperature Tunable Multiferroic Properties in Sol-Gel-Derived Nanocrystalline $Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-\delta}$ Thin Films *Nanomaterials* **7**, 9 (2017), (vid. págs. 9, 88, 118).

[47] Mehmet Onbasli, Andy Cruz, T. Goto y Caroline Ross "Ferroelectric and Magnetic $SrTiCoO_3$ films on Silicon and Niobium-doped $SrTiO_3$ substrates" en: *APS March Meeting Abstracts* vol. 2014 APS Meeting Abstracts 2014, S6.008, (vid. pág. 10).

[48] Yang Liu, Stefan Baumann, Falk Schulze-Küppers, David N. Mueller y Olivier Guillon Co and Fe co-doping influence on functional properties of $SrTiO_3$ for use as oxygen transport membranes *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 15 (2018), (vid. págs. 10, 88).

[49] M. A. Opazo, S. P. Ong, P. Vargas, C. A. Ross y J. M. Florez Oxygen-vacancy tuning of magnetism in $SrTi_{0.75}Fe_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ perovskite *Physical Review Materials* **3**, 1 (2019), (vid. págs. 10, 88, 90, 92, 103, 131).

[50] D. J. Gross The role of symmetry in fundamental physics *Proceedings of the National Academy of Sciences* **93**, 25 (1996), (vid. pág. 11).

[51] M. El-Batanouny y F. Wooten *Symmetry and Condensed Matter Physics: A Computational Approach* Cambridge: Cambridge University Press, 2008 (vid. pág. 11).

[52] Robert E. Newnham *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure* OCLC: ocm56639853 Oxford ; New York: Oxford University Press, 2005 (vid. págs. 11, 15).

[53] R. J. D. Tilley *Crystals and crystal structures* Hoboken, NJ: John Wiley, 2006 (vid. págs. 11-14).

[54] Stephanie Gnewuch y Efrain E. Rodriguez The fourth ferroic order: Current status on ferrotoroidic materials *Journal of Solid State Chemistry* **271**, (2019), (vid. pág. 13).

[55] Sang-Wook Cheong, Diyar Talbayev, Valery Kiryukhin y Avadh Saxena Broken symmetries, non-reciprocity, and multiferroicity *npj Quantum Materials* (2018), (vid. pág. 14).

[56] Tess E. Smidt, Stephanie A. Mack, Sebastian E. Reyes-Lillo, Anubhav Jain y Jeffrey B. Neaton An automatically curated first-principles database of ferroelectrics *Scientific Data* **7**, 1 (2020), (vid. págs. 14, 141, 146).

[57] Kevin F. Garrity High-throughput first-principles search for new ferroelectrics *Physical Review B* **97**, 2 (2018), (vid. pág. 14).

[58] Joseph W. Bennett y Karin M. Rabe Integration of first-principles methods and crystallographic database searches for new ferroelectrics: Strategies and explorations *Journal of Solid State Chemistry* **195**, (2012), (vid. pág. 14).

[59] Chengxi Huang, Yongping Du, Haiping Wu y col. Prediction of Intrinsic Ferromagnetic Ferroelectricity in a Transition-Metal Halide Monolayer *Physical Review Letters* **120**, 14 (2018), (vid. pág. 15).

[60] J. M. D. Coey *Magnetism and magnetic materials* OCLC: ocn437083083 Cambridge: Cambridge University Press, 2010 (vid. pág. 16).

[61] Wolfgang Nolting y Anupuru Ramakanth *Quantum theory of magnetism* OCLC: 466117844 Heidelberg: Springer, 2009 (vid. pág. 16).

[62] R.P. Feynman, R.B. Leighton y M. Sands *The Feynman Lectures on Physics, Vol. II: Mainly Electromagnetism and Matter* Feynman Lectures on Physics Basic Books, 2011 (vid. pág. 16).

[63] Michael Dayah *Ptable: Periodic Table* 1997 (vid. pág. 19).

[64] Satischandra B. Ogale, T. Venkatesan y Mark G. Blamire, eds. *Functional metal oxides: new science and novel applications* First edition OCLC: ocn858822302 Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013 (vid. pág. 19).

[65] Patrick Fazekas *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* WORLD SCIENTIFIC, 1999 eprint: https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/2945 (vid. págs. 20, 55-57, 59).

[66] Catherine E. Housecroft y A. G. Sharpe *Inorganic chemistry* 4th ed Harlow, England ; New York: Pearson, 2012 (vid. págs. 21, 23).

[67] Eva Pavarini, Erik Koch, Frithjof Anders y Mark Jarrell (Eds.) *Correlated electrons: from models to materials* vol. 2 Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Modeling and simulation Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012 (vid. págs. 23, 55, 56, 59).

[68] Hongbo Liu y Xue Yang A brief review on perovskite multiferroics *Ferroelectrics* **507**, 1 (2017), (vid. pág. 24).

[69] Eric Bousquet y Andrés Cano Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 12 (2016), (vid. págs. 26, 27, 34).

[70] Yoshinori Tokura y Shinichiro Seki Multiferroics with Spiral Spin Orders *Advanced Materials* **22**, 14 (2010), (vid. págs. 26, 35).

[71] Youguo Shi, Yanfeng Guo, Xia Wang y col. A ferroelectric-like structural transition in a metal *Nature Materials* **12**, 11 (2013), (vid. pág. 29).

[72] Veerle Keppens 'Ferroelectricity' in a metal *Nature Materials* **12**, 11 (2013), (vid. pág. 29).

[73] H. J. Xiang Origin of polar distortion in LiNbO 3 -type "ferroelectric" metals: Role of A -site instability and short-range interactions *Physical Review B* **90**, 9 (2014), (vid. pág. 29).

[74] Nicole A. Benedek y Turan Birol 'Ferroelectric' metals reexamined: fundamental mechanisms and design considerations for new materials *Journal of Materials Chemistry C* **4**, 18 (2016), (vid. pág. 29).

[75] Jun-xing Gu, Kui-juan Jin, Chao Ma y col. Coexistence of polar distortion and metallicity in $PbTi_{1-x}Nb_xO_3$ *Physical Review B* **96**, 16 (2017), (vid. pág. 29).

[76] Silvia Picozzi y Claude Ederer First principles studies of multiferroic materials *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 3 (2009), (vid. págs. 29, 30, 32, 33).

[77] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu y L. Q. Chen Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO3 from first-principles *Journal of Applied Physics* **108**, 3 (2010), (vid. pág. 29).

[78] C H Ahn, K M Rabe y J M Triscone Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures *Science* **303**, 5 (2004), (vid. pág. 30).

[79] Nicola A Hill Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 29 (2000), (vid. pág. 29).

[80] James M. Rondinelli, Aaron S. Eidelson y Nicola A. Spaldin Non-d^0 Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic $BaMnO_3$ *Phys. Rev. B* **79**, (20 2009), (vid. pág. 29).

[81] Karin M Rabe, Charles H Ahn y Jean-Marc Triscone *Physics of Ferroelectrics* A Modern Perspective Springer Science & Business Media, 2007 (vid. págs. 30, 64, 65, 67, 69).

[82] Ram Seshadri y Nicola A Hill Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic $BiMnO_3$ *Chemistry of Materials* **13**, 9 (2001), (vid. pág. 30).

[83] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget y M. Viret Very large spontaneous electric polarization in $BiFeO_3$ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields *Applied Physics Letters* **91**, 2 (2007), (vid. pág. 30).

[84] Jeroen VAN DEN Brink y Daniel I Khomskii Multiferroicity due to charge ordering *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 43 (2008), (vid. págs. 31, 34).

[85] Kunihiko Yamauchi, Tetsuya Fukushima y Silvia Picozzi Ferroelectricity in multiferroic magnetite Fe_3O_4 driven by noncentrosymmetric Fe^{2+}/Fe^{3+} charge-ordering: First-principles study *Physical Review B* **79**, 2 (2009), (vid. pág. 31).

[86] Ling-Fang Lin, Qiao-Ru Xu, Yang Zhang y col. Ferroelectric ferrimagnetic $LiFe_2F_6$: Charge-ordering-mediated magnetoelectricity *Physical Review Materials* **1**, 7 (2017), (vid. pág. 31).

[87] Claude Ederer y Nicola A Spaldin Magnetoelectrics: A new route to magnetic ferroelectrics *Nature Materials* **3**, 1 (2004), (vid. págs. 31, 32).

[88] Claude Ederer y Nicola A. Spaldin Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides Ba M F 4 : A first principles study *Physical Review B* **74**, 2 (2006), (vid. pág. 32).

[89] Bas B Van Aken, Thomas T M Palstra, Alessio Filippetti y Nicola A Spaldin The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$ *Nature Materials* **3**, 3 (2004), (vid. pág. 33).

[90] T Choi, Y Horibe, H T Yi y col. Insulating interlocked ferroelectric and structural antiphase domain walls in multiferroic $YMnO_3$ *Nature Materials* **9**, 3 (2010), (vid. pág. 33).

[91] Yoshinori Tokura, Shinichiro Seki y Naoto Nagaosa Multiferroics of spin origin *Reports on Progress in Physics* **77**, 7 (2014), (vid. págs. 34-36).

[92] Y J Choi, H T Yi, S Lee y col. Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet *Physical Review Letters* **100**, 4 (2008), (vid. pág. 34).

[93] Y J Choi, H T Yi, S Lee y col. Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet *Physical Review Letters* **100**, 4 (2008), (vid. pág. 34).

[94] Sang-Wook Cheong y Maxim Mostovoy Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity *Nature Materials* **6**, 1 (2007), (vid. pág. 34).

[95] I A Sergienko y E Dagotto Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites *Physical Review B* **73**, 9 (2006), (vid. pág. 35).

[96] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa y Alexander V Balatsky Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets *Physical Review Letters* **95**, 5 (2005), (vid. pág. 35).

[97] H Murakawa, Y Onose, S Miyahara, N Furukawa e Y Tokura Ferroelectricity Induced by Spin-Dependent Metal-Ligand Hybridization in $Ba_2CoGe_2O_7$ *Physical Review Letters* **105**, 1 (2010), (vid. pág. 36).

[98] H T Yi, Y J Choi, S Lee y S W Cheong Multiferroicity in the square-lattice antiferromagnet of Ba2CoGe2O7 *Applied Physics Letters* **92**, 2 (2008), (vid. pág. 36).

[99] Reiner M Dreizler y Eberhard Engel *Density Functional Theory: An Advanced Course* Theoretical and Mathematical Physics Berlin: Springer, 2011 (vid. págs. 37, 54).

[100] Richard M. Martin, Lucia Reining y David M. Ceperley *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches* Cambridge: Cambridge University Press, 2016 (vid. pág. 39).

[101] L. H. Thomas The calculation of atomic fields *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 5 (1927), (vid. pág. 40).

[102] Enrico Fermi Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602-607 (1927), (vid. pág. 40).

[103] Robert G Parr y Robert G Yang Weitao *Density-functional theory of atoms and molecules* New York, NY: Oxford University Press, 1995 (vid. pág. 40).

[104] Peter Fulde *Electron Correlations in Molecules and Solids* Springer Science & Business Media, 2012 (vid. págs. 40, 41).

[105] Richard M. Martin *Electronic structure: basic theory and practical methods* Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 40).

[106] Holger Fehske, Ralf Schneider y Alexander Weisse *Computational Many-Particle Physics* Springer, 2007 (vid. pág. 41).

[107] Artem R Oganov, Chris J Pickard, Qiang Zhu y Richard J Needs Structure prediction drives materials discovery *Nature Reviews Materials* **4**, 5 (2019), (vid. págs. 42, 44).

[108] P Hohenberg y W Kohn Inhomogeneous Electron Gas *Physical Review* **136**, 3B (1964), (vid. pág. 44).

[109] Anubhav Jain, Yongwoo Shin y Kristin A Persson Computational predictions of energy materials using density functional theory *Nature Reviews Materials* **1**, 1 (2016), (vid. pág. 44).

[110] W Kohn y L J Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Physical Review* **140**, 4A (1965), (vid. pág. 45).

[111] J P Perdew y Alex Zunger Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems *Physical Review B* **23**, 10 (1981), (vid. pág. 51).

[112] D M Ceperley y B J Alder Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method *Physical Review Letters* **45**, 7 (1980), (vid. pág. 51).

[113] Guo-Xu Zhang, Anthony M Reilly, Alexandre Tkatchenko y Matthias Scheffler Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids *New Journal of Physics* **20**, 6 (2018), (vid. pág. 52).

[114] Philipp Haas, Fabien Tran, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz y Robert Laskowski Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations *Physical Review B* **80**, 19 (2009), (vid. pág. 52).

[115] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof Generalized Gradient Approximation Made Simple *Physical Review Letters* **77**, 18 (1996), (vid. págs. 53, 93).

[116] Gábor I Csonka, John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky y col. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids *Physical Review B* **79**, 1 (2009), (vid. pág. 53).

[117] M Råsander y M A Moram On the accuracy of commonly used density functional approximations in determining the elastic constants of insulators and semiconductors *The Journal of Chemical Physics* **143**, 14 (2015), (vid. págs. 53, 54).

[118] Ilaria Ciofini, Francesc Illas y Carlo Adamo Performance of the τ-dependent functionals in predicting the magnetic coupling of ionic antiferromagnetic insulators *The Journal of Chemical Physics* **120**, 8 (2004), (vid. pág. 53).

[119] Chiara Ricca, Iurii Timrov, Matteo Cococcioni, Nicola Marzari y Ulrich Aschauer Self-consistent site-dependent DFT+ U study of stoichiometric and defective SrMnO 3 *Physical Review B* **99**, 9 (2019), (vid. págs. 53, 134).

[120] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria y Matthias Ernzerhof Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential *The Journal of Chemical Physics* **118**, 18 (2003), (vid. pág. 54).

[121] Burak Himmetoglu, Andrea Floris, Stefano De Gironcoli y Matteo Cococcioni Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems *International Journal of Quantum Chemistry* **114**, 1 (2013), (vid. págs. 54, 60, 61, 63).

[122] Matthias Kick, Karsten Reuter y Harald Oberhofer Intricacies of DFT+U, Not Only in a Numeric Atom Centered Orbital Framework *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 3 (2019), (vid. pág. 60).

[123] A I Liechtenstein, V I Anisimov y J Zaanen Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators *Physical Review B (Condensed Matter)* **52**, 8 (1995), (vid. pág. 61).

[124] S L Dudarev, G A Botton, S Y Savrasov, C J Humphreys y A P Sutton Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **57**, 3 (1998), (vid. págs. 62, 93).

[125] David Vanderbilt *Berry phases in electronic structure theory* Cambridge: Cambridge University Press, 2018 (vid. págs. 64, 66, 70, 73, 81, 84).

[126] Nicola A. Spaldin A beginner's guide to the modern theory of polarization *Journal of Solid State Chemistry* **195**, (2012), (vid. pág. 64).

[127] R. Resta Theory of the electric polarization in crystals *Ferroelectrics* **136**, 1 (1992), (vid. págs. 64, 94).

[128] R. D. King-Smith y David Vanderbilt Theory of polarization of crystalline solids *Physical Review B* **47**, 3 (1993), (vid. págs. 64, 94).

[129] David Vanderbilt y R. D. King-Smith Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge *Physical Review B* **48**, 7 (1993), (vid. págs. 64, 94).

[130] Raffaele Resta Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach *Reviews of Modern Physics* **66**, 3 (1994), (vid. págs. 64, 94).

[131] Sen Zhang *Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures* Springer Theses Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014 (vid. pág. 68).

[132] Markys G. Cain, National Physical Laboratory y Piezo Institute, eds. *Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films* Springer series in measurement science and technology Volume2 OCLC: 933378580 Dordrecht Heidelberg New York London: Springer, 2014 (vid. pág. 69).

[133] Eliahu Cohen, Hugo Larocque, Frédéric Bouchard y col. Geometric phase from Aharonov–Bohm to Pancharatnam–Berry and beyond *Nature Reviews Physics* **1**, 7 (2019), (vid. págs. 69, 70).

[134] B. Andrei Bernevig *Topological Insulators and Topological Superconductors* Princeton: Princeton University Press, 2013 (vid. pág. 69).

[135] Raffaele Resta Electrical polarization and orbital magnetization: the modern theories *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 12 (2010), (vid. pág. 69).

[136] T. Thonhauser THEORY OF ORBITAL MAGNETIZATION IN SOLIDS *International Journal of Modern Physics B* **25**, 11 (2011), (vid. pág. 69).

[137] Marcos Atala, Monika Aidelsburger, Julio T. Barreiro y col. Direct measurement of the Zak phase in topological Bloch bands *Nature Physics* **9**, 12 (2013), (vid. pág. 69).

[138] Jan VON Delft y Christopher L. Henley Destructive quantum interference in spin tunneling problems *Physical Review Letters* **69**, 22 (1992), (vid. pág. 69).

[139] Daniel Loss, David P. DiVincenzo y G. Grinstein Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles *Physical Review Letters* **69**, 22 (1992), (vid. pág. 69).

[140] Nouredine Zettili *Quantum mechanics: concepts and applications* 2nd ed OCLC: ocn255894625 Chichester, U.K: Wiley, 2009 (vid. pág. 70).

[141] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin y K. M. Rabe First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic $BiFeO_3$ *Physical Review B* **71**, 1 (2005), (vid. pág. 82).

[142] Minseok Choi, Fumiyasu Oba e Isao Tanaka Role of Ti Antisitelike Defects in $SrTiO_3$ *Physical Review Letters* **103**, 18 (2009), (vid. pág. 88).

[143] Y. S. Kim, J. Kim, S. J. Moon y col. Localized electronic states induced by defects and possible origin of ferroelectricity in strontium titanate thin films *Applied Physics Letters* **94**, 20 (2009), (vid. pág. 88).

[144] Shyue Ping Ong, William Davidson Richards, Anubhav Jain y col. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis *Computational Materials Science* **68**, (2013), (vid. págs. 90, 94, 108).

[145] Michaela Altmeyer, Harald O. Jeschke, Oliver Hijano-Cubelos y col. Magnetism, Spin Texture, and In-Gap States: Atomic Specialization at the Surface of Oxygen-Deficient $SrTiO_3$ *Physical Review Letters* **116**, 15 (2016), (vid. pág. 92).

[146] Alejandro Lopez-Bezanilla, P. Ganesh y Peter B. Littlewood Magnetism and metal-insulator transition in oxygen-deficient SrTiO 3 *Physical Review B* **92**, 11 (2015), (vid. pág. 92).

[147] G. Kresse y J. Hafner *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals *Physical Review B* **47**, 1 (1993), (vid. pág. 93).

[148] G. Kresse y J. Furthmüller Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set *Computational Materials Science* **6**, 1 (1996), (vid. pág. 93).

[149] G. Kresse y J. Furthmüller Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set *Physical Review B* **54**, 16 (1996), (vid. pág. 93).

[150] G. Kresse y D. Joubert From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method *Physical Review B* **59**, 3 (1999), (vid. pág. 93).

[151] Hannes Jónsson, Greg Mills y Karsten W. Jacobsen "Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions" en: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* LERICI, Villa Marigola: WORLD SCIENTIFIC, 1998, (vid. págs. 93, 121).

[152] A Rohrbach, J Hafner y G Kresse Electronic correlation effects in transition-metal sulfides *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 6 (2003), (vid. pág. 93).

[153] Koichi Momma y Fujio Izumi *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *Journal of Applied Crystallography* **44**, 6 (2011), (vid. pág. 94).

[154] David C. Palmer Visualization and analysis of crystal structures using CrystalMaker software *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **230**, 9-10 (2015) (vid. pág. 94).

[155] Wolfram Research Inc. *Mathematica, Version 12.0* Champaign, IL, 2019 (vid. pág. 94).

[156] Chungwei Lin, Chandrima Mitra y Alexander A. Demkov Orbital ordering under reduced symmetry in transition metal perovskites: Oxygen vacancy in SrTiO 3 *Physical Review B* **86**, 16 (2012), (vid. pág. 94).

[157] S. Ishiwata, M. Tokunaga, Y. Kaneko y col. Versatile helimagnetic phases under magnetic fields in cubic perovskite SrFeO 3 *Physical Review B* **84**, 5 (2011), (vid. pág. 95).

[158] Masataka Kinoshita, Hideaki Sakai, Naoaki Hayashi y col. Contrasting Magnetic Behaviors in Rhodium- and Ruthenium-Doped Cubic Perovskite $SrFeO_3$: Nearly Ferromagnetic Metal versus Spin-Glass Insulator *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 49 (2016), (vid. pág. 95).

[159] Youwen Long, Yoshio Kaneko, Shintaro Ishiwata, Yasujiro Taguchi y Yoshinori Tokura Synthesis of cubic $SrCoO_3$ single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 24 (2011), (vid. pág. 96).

[160] Dong Hun Kim, Nicolas M Aimon, Lei Bi y col. Magnetostriction in epitaxial $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskite films with $x = 0.13$ and 0.35 *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 2 (2013), (vid. pág. 97).

[161] Namhoon Kim, Nicola H. Perry y Elif Ertekin Atomic Modeling and Electronic Structure of Mixed Ionic–Electronic Conductor $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2+delta}$ Considered as a Mixture of $SrTiO_3$ and $Sr_2Fe_2O_5$ *Chemistry of Materials* **31**, 1 (2019), (vid. pág. 97).

[162] C. Pascanut, N. Dragoe y P. Berthet Magnetic and transport properties of cobalt-doped perovskites $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ ($x <= 0.5$) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**, 1 (2006), (vid. págs. 97, 98).

[163] Hassan A. Tahini, Xin Tan, Udo Schwingenschlögl y Sean C. Smith Formation and Migration of Oxygen Vacancies in $SrCoO_3$ and Their Effect on Oxygen Evolution Reactions *ACS Catalysis* **6**, 8 (2016), (vid. págs. 102, 129).

[164] Lei Wang, Thomas Maxisch y Gerbrand Ceder Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework *Physical Review B* **73**, 19 (2006), (vid. pág. 102).

[165] Yueh-Lin Lee, Jesper Kleis, Jan Rossmeisl y Dane Morgan *Ab initio* energetics of La B O 3 (001) (B = Mn , Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes *Physical Review B* **80**, 22 (2009), (vid. pág. 102).

[166] Jinyoung Lim y Jaejun Yu Role of oxygen vacancy in the spin-state change and magnetic ordering in $SrCoO_{3-\delta}$ *Physical Review B* **98**, 8 (2018), (vid. pág. 106).

[167] Shuai Ning, Qiqi Zhang, Connor Occhialini y col. Voltage Control of Magnetism above Room Temperature in Epitaxial $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ *ACS Nano* **14**, 7 (2020), (vid. págs. 114, 130).

[168] A. J. Grutter, D. A. Gilbert, U. S. Alaan y col. Reversible control of magnetism in $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ through chemically-induced oxygen migration *Applied Physics Letters* **108**, 8 (2016), (vid. págs. 114, 130).

[169] Sampo Inkinen, Lide Yao y Sebastiaan VAN Dijken Reversible thermal strain control of oxygen vacancy ordering in an epitaxial $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ film *Physical Review Materials* **4**, 4 (2020), (vid. págs. 114, 130).

[170] Roger A. De Souza, Amr Ramadan y Stefanie Hörner Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO $_2$ electrolytes through strain: a computer simulation study *Energy Environ. Sci.* **5**, 1 (2012), (vid. págs. 114, 129, 130).

[171] Massimiliano Stengel Electrostatic stability of insulating surfaces: Theory and applications *Physical Review B* **84**, 20 (2011), (vid. pág. 117).

[172] N C Bristowe, Philippe Ghosez, P B Littlewood y Emilio Artacho The origin of two-dimensional electron gases at oxide interfaces: insights from theory *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 14 (2014), (vid. pág. 117).

[173] Graeme Henkelman y Hannes Jónsson Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points *The Journal of Chemical Physics* **113**, 22 (2000), (vid. pág. 121).

[174] Tam T. Mayeshiba y Dane D. Morgan Factors controlling oxygen migration barriers in perovskites *Solid State Ionics* **296**, (2016), (vid. págs. 129, 130).

[175] R. A. De Souza Oxygen Diffusion in $SrTiO_3$ and Related Perovskite Oxides *Advanced Functional Materials* **25**, 40 (2015), (vid. pág. 130).

[176] Chris Leighton Electrolyte-based ionic control of functional oxides *Nature Materials* **18**, 1 (2019), (vid. pág. 130).

[177] Jin-Wook Lee, Seul-Gi Kim, June-Mo Yang, Yang Yang y Nam-Gyu Park Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells *APL Materials* **7**, 4 (2019), (vid. pág. 130).

[178] A. Chroneos, R.V. Vovk, I.L. Goulatis y L.I. Goulatis Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review *Journal of Alloys and Compounds* **494**, 1-2 (2010), (vid. pág. 130).

[179] Joshua J. Brown, Zhuofeng Ke, Wei Geng y Alister J. Page Oxygen Vacancy Defect Migration in Titanate Perovskite Surfaces: Effect of the A-Site Cations *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 26 (2018), (vid. pág. 130).

[180] Jonathan Hwang, Zhenxing Feng, Nenian Charles y col. Tuning perovskite oxides by strain: Electronic structure, properties, and functions in (electro)catalysis and ferroelectricity *Materials Today* **31**, (2019), (vid. pág. 130).

[181] Zhaoliang Liao, Peng Gao, Xuedong Bai, Dongmin Chen y Jiandi Zhang Evidence for electric-field-driven migration and diffusion of oxygen vacancies in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ *Journal of Applied Physics* **111**, 11 (2012), (vid. pág. 130).

[182] Gustavo M. Dalpian, Qihang Liu, Constantinos C. Stoumpos y col. Changes in charge density vs changes in formal oxidation states: The case of Sn halide perovskites and their ordered vacancy analogues *Physical Review Materials* **1**, 2 (2017), (vid. pág. 131).

[183] Hannes Raebiger, Stephan Lany y Alex Zunger Charge self-regulation upon changing the oxidation state of transition metals in insulators *Nature* **453**, 7196 (2008), (vid. pág. 131).

[184] Juan A. Santana, Jeongnim Kim, P. R. C. Kent y Fernando A. Reboredo Successes and failures of Hubbard-corrected density functional theory: The case of Mg doped $LiCoO_2$ *The Journal of Chemical Physics* **141**, 16 (2014), (vid. pág. 134).

[185] Hendrik J. Monkhorst y James D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations *Physical Review B* **13**, 12 (1976), (vid. pág. 138).

Índice de figuras

1.1 Ciclo de histéresis de un material ferroico 1
1.2 Órdenes ferroicos primarios 2
1.3 Estructura cristalina de una perovskita ideal 4
1.4 Multiferroicidad en $BiFeO_3$ 5
1.5 Multiferroicidad en $TbMnO_3$ 6
1.6 Distorsiones estructurales en $SrTiO_3$ 8
1.7 Fase ferroeléctrica de $SrTiO_3$ inducida por pulsos de terahertz . . . 9
1.8 Simetría y órdenes ferroicos primarios 13
1.9 Evolución de una simetría no-polar a una polar 15
1.10 Ciclo de histéresis ferromagnético 17
1.11 Tabla periódica de los elementos 19
1.12 Desdoblamiento de orbitales d en un campo octaédrico 21
1.13 Orbitales d en un campo cristalino octaédrico 21
1.14 Ocupaciones $t_{2g}e_g$ de alto y bajo espín para sistemas d^n 22
1.15 Diagrama de fase magnético de perovskitas $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 24
1.16 Mecanismos de intercambio doble y superintercambio 25
1.17 Ordenamientos magnéticos en perovskitas 26
1.18 Ciclo de histéresis ferroeléctrico 28
1.19 Ferroelectricidad en $BaTiO_3$ 30
1.20 Ordenamiento de carga en perovskitas 32
1.21 Ferroelectricidad geométrica en $YMnO_3$ 33
1.22 Mecanismos de ferroelectricidad originada por orden de espín . . . 35

2.1 Ciclo de relajación estructural 44
2.2 Ciclo autoconsistente de DFT 50
2.3 El modelo de Hubbard 56
2.4 Espectro de energía en el modelo de Hubbard 57
2.5 Sub-bandas de Hubbard y la transición de Mott-Hubbard 58
2.6 Distribución de carga de un cristal de acuerdo al modelo de Clausius-Mossotti 65

2.7 Esquema de distribución de carga de un cristal real 66
2.8 Cadena unidimensional de cargas puntuales alternadas 66
2.9 Circuito Sawyer-Tower para la medición de curvas de histéresis $P - E$ 68
2.10 Transporte paralelo de un vector sobre una esfera 70
2.11 Polarización formal de $KNbO_3$ 81
2.12 Estructura cristalina y cálculo de la polarización eléctrica de $BiFeO_3$ 82
2.13 Representación de la distribución de carga de un cristal de acuerdo a centros de carga de Wannier 84

3.1 Estructura cristalina de STFC y vacancias de oxígeno para $\delta = 0.125$ 89
3.2 Configuraciones de vacancias para $\delta = 0.25$. Parte I 90
3.3 Configuraciones de vacancias para $\delta = 0.25$. Parte II 91
3.4 Propiedades de $SrTiO_3$ variando el parámetro de Hubbard U_{Ti} . . . 95
3.5 Propiedades de $SrFeO_3$ variando el parámetro de Hubbard U_{Fe} . . . 95
3.6 Propiedades de $SrCoO_3$ variando el parámetro de Hubbard U_{Co} . . . 96
3.7 Propiedades de $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ variando parámetros de Hubbard U_{Fe} y U_{Ti} 97
3.8 Propiedades de $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ variando parámetros de Hubbard U_{Co} y U_{Ti} 98
3.9 Energía de formación de vacancias en sistemas deficientes 103
3.10 Densidad de estados de las configuraciones $\delta = 0.125$ 105
3.11 Densidad de estados de las configuraciones $\delta = 0.25$ 107
3.12 Densidad de estados de Ti para configuraciones $\delta = 0.25$ 108
3.13 Rompimiento de simetría en $[100]_a$ 109
3.14 Planos de simetría de $[100]_b$ y $[100]_b$ 110
3.15 Rompimiento de simetrías en $[100]_{a'}$ 110
3.16 Planos de simetría en $[100]_{c'}$ y $[100]_{m'}$ 111
3.17 Estructura cristalina de $[100]_{b'}$ 111
3.18 Redistribución de carga para $[100]_a$ y $[100]_c$ 112
3.19 Polarización eléctrica de $[100]_a$ 115
3.20 Polarización eléctrica de $[100]_b$ y $[100]_c$ 116
3.21 Polarización efectiva mínima entre sistemas deficientes $\delta = 0.125$. 118
3.22 Polarización eléctrica de sistemas deficientes $\delta = 0.25$ 119
3.23 Polarización efectiva mínima entre sistemas deficientes $\delta = 0.25$ . . 120
3.24 Migración de vacancias $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ 122
3.25 Migración de vacancias $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^x$ 123
3.26 Componentes de $\boldsymbol{P}$ durante migración de vacancias $[100]_c^z \Leftrightarrow [100]_c^x$ 124
3.27 Componentes de $\boldsymbol{P}$ durante migración de vacancias $[100]_a \Leftrightarrow [100]_c$ 124

3.28 Componentes de $\boldsymbol{P}$ durante migración de vacancias $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ 125
3.29 Migración de vacancias $[100]_a \Leftrightarrow [100]_b$ 126
3.30 Momentos magnéticos en migraciones de vacancias $\delta = 0.125$ . . . 127
3.31 Migraciones de vacancias $[100]_{b'} \Leftrightarrow [100]_{e'}$ 128
3.32 Momentos magnéticos en migración de vacancias $[100]_{b'} \Leftrightarrow [100]_{e'}$. 129
3.33 Polarización efectiva y magnetismo en función de δ 131
3.34 Variación de carga integrada en función de δ 132

A.1 Ejemplo de uso de `getPolContributions.py` 146
A.2 Redes de polarización obtenidas por `PolarizationLattices.nb` . . 146

Índice de cuadros

1.1 Ocupaciones $t_{2g} - e_g$ de metales de transición $3d^n$ 23

3.1 Inicialización de estados de valencia y momentos magnéticos de Fe y Co en STFC 92
3.2 Energías de configuraciones $\delta = 0$ 100
3.3 Propiedades generales de las configuraciones $\delta = 0$ 101
3.4 Propiedades magnéticas, band-gap y energías de configuraciones deficientes 104
3.5 Propiedades estructurales y de simetría para sistemas deficientes . . 109

B.1 Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.125$. 148
B.2 Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.125$. 149
B.3 Resultados de configuraciones $[111]$ para $\delta = 0.125$. 149
B.4 Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.25$ (Parte I). 150
B.5 Resultados de configuraciones $[100]$ para $\delta = 0.25$ (Parte II). 151
B.6 Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.25$ (Parte I). 152
B.7 Resultados de configuraciones $[110]$ para $\delta = 0.25$ (Parte II). 153
B.8 Resultados de configuraciones $[111]$ para $\delta = 0.25$. 154