



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS y NANOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS  
Y FERROELÉCTRICAS DE  
(*K, Na*)*NbO*<sub>3</sub> MEDIANTE PRIMEROS  
PRINCIPIOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**Licenciado en Nanotecnología**

PRESENTA:  
**Alam Tonaltzin Osorio Delgadillo**

DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Andrés Camilo García Castro  
Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui



Ensenada B. C., junio de 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

Alam Tonaltzin Osorio Delgadillo

## Dedicatorias

*A mi familia y amigos,  
y a todas esas personas que me condujeron a este camino  
y me motivaron para no dejarlo.*

## Agradecimientos

Más allá de mi esfuerzo por escribir este documento, está el de mi familia, mis profesores y mis amigos, que, a lo largo de mis 23 años, me brindaron las herramientas necesarias para tomar las mejores decisiones y me encaminaron en la dirección en la que estoy ahora. Misma en la que, a pesar de mis dudas y miedos, estoy seguro que en cualquier momento puedo volver a ellos y retomar las fuerzas y motivación para continuar.

De esta forma, agradezco a mi madre Eva Leticia, a mi padre Pedro y a mi hermana Atzin Adyari, por las risas, los regaños, los consejos, la paciencia y, principalmente, por el apoyo incondicional que me mostraron a través de todo este proceso (especialmente cuando, hace cinco años, les mencioné mi deseo de estudiar la Licenciatura en Nanotecnología, a 2,216 km de casa).

De igual manera, agradezco a mis abuelos, Gloria y Roberto por guiarme cuando más lo necesité y, en especial a este último, por convertirse en mi amigo y compartirme sus historias, así como por interesarse en mi trabajo y apoyarme en diferentes proyectos (muchas, muchas gracias). Además, agradezco a mi tíos César y Erick, y a mi amigo Christian, por que gracias a ellos, a través de juegos y pláticas, se detonó mi interés en la ciencia.

Por otro lado, agradezco a los amigos con los que tuve la suerte de trabajar y convivir en los últimos cinco años: Brian I., Misael, Baldo, Juan Manuel, Mireny, Diana, Diana Rojas, Osmar y Carlos, por su amistad, bromas y consejos. Y, especialmente, a Mariela por acompañarme día a día, y por motivarme a dar pasos que jamás había pensado. También, agradezco al Dr. Gabriel George Rojas y al M. C. Duilio Valdespino Padilla por sus enseñanzas durante mis primeros pasos dentro de un laboratorio (aunque después decidí no trabar dentro de uno) y en ciencia en general.

A mi directora, la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por su paciencia durante la elección de mi tema de tesis, por darme la oportunidad de buscar y trabajar en algo distinto a sus proyectos habituales, y por su asesoría durante todo este proceso. Así mismo, a mi director, el Dr. Andrés Camilo García Castro, por permitirme realizar este trabajo bajo su asesoría y, además, por las pláticas diarias (cuando fue posible), los consejos y la amistad (gracias por guiarme en estos meses decisivos en mi carrera y por encontrar tiempo para platicar, a pesar de la diferencia de horarios). Gracias a ambos por permitirme hacer esto posible.

Gracias a todos los que participaron directa o indirectamente en la realización de este trabajo. Gracias al Centro de Nanociencias y Nanotecnología, y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme sus puertas y por las oportunidades otorgadas durante mis estudios. Y, finalmente, gracias al Instituto Politécnico Nacional, por enseñarme a siempre buscar nuevas metas y a nunca darme por vencido.

¡Gracias!

# Índice de contenido

Dedicatorias	II
Agradecimientos	III
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1. Estructura cristalina . . . . .	3
2.2. Distorsiones de la red . . . . .	4
2.3. Modelos computacionales . . . . .	6
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>8</b>
3.1. Arreglos periódicos de átomos . . . . .	8
3.1.1. Sistemas cristalinos . . . . .	8
3.1.2. Redes de Bravais . . . . .	8
3.1.3. Operaciones de simetría . . . . .	9
3.1.4. Grupos puntuales . . . . .	10
3.1.5. Grupos espaciales . . . . .	11
3.1.6. Arreglos periódicos y el espacio recíproco . . . . .	11
3.1.6.1. Zonas de Brillouin y zona irreducible de Brillouin . . . . .	13
3.2. Materiales avanzados . . . . .	14
3.2.1. Materiales piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos . . . . .	14
3.2.2. Óxidos tipo perovskita . . . . .	15
3.2.3. Estructura tipo perovskita y el espacio recíproco . . . . .	17
3.3. Vibraciones de la red y distorsiones . . . . .	18
3.3.1. Teoría general . . . . .	18
3.3.2. Curvas de dispersión de fonones . . . . .	20
3.3.3. Contribución de los modos inestables a la fase de baja simetría . . . . .	21
3.3.4. Notación de Glazer modificada . . . . .	22
3.4. Teoría cuántica de los sólidos y la Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	23
3.4.1. El problema de muchos cuerpos . . . . .	24
3.4.1.1. Aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock . . . . .	25
3.4.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	26
3.4.2.1. Funcional de intercambio-correlación . . . . .	28
3.4.3. Implementación computacional de DFT . . . . .	29
3.4.3.1. Expansión de ondas planas . . . . .	29
3.4.3.2. Muestreo de la zona de Brillouin . . . . .	30
3.4.3.3. Pseudopotenciales . . . . .	31
3.4.3.3.1. Aproximación por cristales virtuales . . . . .	31
<b>4. Metodología y detalles computacionales</b>	<b>32</b>

<b>5. Resultados</b>	<b>34</b>
5.1. Estudios de convergencia . . . . .	34
5.1.1. Energía de corte . . . . .	34
5.1.2. Malla de Monkhorcs-Pack . . . . .	35
5.2. Optimización estructural de la fase de alta simetría . . . . .	36
5.3. Curvas de dispersión de fonones . . . . .	38
5.4. Optimización estructural de la fase monoclinica, $Pm$ . . . . .	44
5.5. Contribución de los modos inestables a la fase $Pm$ . . . . .	47
<b>6. Conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>7. Referencias</b>	<b>58</b>

## Índice de Figuras

2.1. Diagrama de fase del KNN. . . . .	3
(a). Primera aproximación. . . . .	3
(b). Diagrama de fase actualizado. . . . .	3
2.2. Distorsiones más comunes en los óxidos tipo perovskita. . . . .	5
(a). Distorsión ferroeléctrica. . . . .	5
(b). Rotación del octaedro. . . . .	5
2.3. Curvas de dispersión de fonones reportadas en la literatura para $KN$ y $NN$ , en su fase de alta simetría. . . . .	5
(a). $KNbO_3$ . . . . .	5
(b). $NaNbO_3$ . . . . .	5
2.4. Modelos computacionales reportados en la literatura. . . . .	7
(a). Modelo por planos intercalados de $Na$ y $K$ . . . . .	7
(b). Modelo <i>Special Quasirandom Structure</i> . . . . .	7
(c). Modelo <i>Rock Salt Structure</i> . . . . .	7
(d). Modelo <i>Virtual Crystal Approximation</i> . . . . .	7
3.1. Subsistemas de las red . . . . .	9
(a). Celda primitiva, $P$ . . . . .	9
(b). Celda centrada en el cuerpo, $I$ . . . . .	9
(c). Celda centrada en las caras, $F$ . . . . .	9
(d). Celda centrada en las bases, $C$ . . . . .	9
3.2. Superficies correspondientes a los grupos puntuales del sistema monoclinico. . . . .	10
(a). Superficie ejemplo del grupo puntual $m$ , $P$ . . . . .	10
(b). Superficie ejemplo del grupo puntual $2$ , $I$ . . . . .	10
(c). Superficie ejemplo del grupo puntual $2/m$ . . . . .	10
3.3. Condición de difracción y planos de Bragg. . . . .	13
3.4. Primera y segunda zona de Brillouin, y razón de aspecto con la zona irreducible. . . . .	14
(a). Zonas de Brillouin. . . . .	14
(b). Zona irreducible de Brillouin. . . . .	14

3.5.	Base y celda unitaria de un óxido tipo perovskita con simetría $Pm\bar{3}m$ .	16
	(a). Base.	16
	(b). Celda unitaria.	16
3.6.	Primera zona de Brillouin y zona irreducible de Brillouin de los grupos espaciales $Pm\bar{3}m$ y $Fm\bar{3}m$	17
	(a). $Pm\bar{3}m$	17
	(b). $Fm\bar{3}m$	17
3.7.	Elementos de las curvas de dispersión de fonones.	20
3.8.	Curvas de dispersión de fonones del sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .	21
	(a). Estructura cúbica	21
	(b). Estructura romboedral	21
3.9.	Rotación de los octaedros de acuerdo a la notación de Glazer.	22
	(a). Comportamiento $a^+$ .	22
	(b). Comportamiento $a^-$	22
3.10.	Desplazamiento del átomo del sitio $B$ de acuerdo a la notación de Glazer.	23
	(a). Comportamiento $a_+$ .	23
	(b). Comportamiento $a_-$ .	23
4.1.	Metodología seguida para el desarrollo del presente trabajo.	33
5.1.	Estudios de convergencia de la energía de corte, $E_{cut}$ .	34
	(a). Modelo $KN$ .	34
	(b). Modelo $NN$ .	34
	(c). Modelo VCA.	34
	(d). Modelo RSS.	34
5.2.	Estudios de convergencia de puntos- $\mathbf{k}$ .	35
	(a). Modelo $KN$ .	35
	(b). Modelo $NN$ .	35
	(c). Modelo VCA.	35
	(d). Modelo RSS.	35
5.3.	Celda unitaria del $KN$ y $NN$ en su fase de alta simetría.	36
	(a). $KNbO_3$	36
	(b). $NaNbO_3$	36
5.4.	Celda unitaria del $KNN$ para los modelos RSS y VCA.	38
	(a). RSS.	38
	(b). VCA.	38
5.5.	Curva de dispersión de fonones para el modelo $KN$ en su fase de alta simetría.	40
5.6.	Curva de dispersión de fonones para el sistema $NN$ en su fase de alta simetría.	40
5.7.	Curva de dispersión de fonones para el sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ en su fase de alta simetría, de acuerdo al modelo VCA.	41
5.8.	Curva de dispersión de fonones para el sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ en su fase de alta simetría, de acuerdo al modelo RSS	41
5.9.	Frecuencias de menor magnitud para los modelos VCA y RSS en los puntos de alta simetría $\Gamma$ , $X$ , $M$ y $R$ .	43



5.10. Celda unitaria de $KNN$ para los modelos RSS y VCA en su fase de baja simetría, previo a su distorsión. . . . .	44
(a). RSS. . . . .	44
(b). VCA. . . . .	44
5.11. Celda unitaria de los modelos $KN$ y $NN$ , en su fase monoclinica, proyectada en el plano $b - c$ . . . . .	45
(a). $KNbO_3$ . . . . .	45
(b). $NaNbO_3$ . . . . .	45
5.12. Celda unitaria de los modelos VCA y RSS, en su fase monoclinica, proyectada en el plano $b - c$ . . . . .	46
(a). VCA. . . . .	46
(b). RSS. . . . .	46
5.13. Ángulos de rotación de cada uno de los oxígenos en los diferentes planos de la estructura $Pm$ del modelo RSS. . . . .	47
(a). Plano $b - c$ . . . . .	47
(b). Plano $a - c$ . . . . .	47
(c). Plano $a - b$ . . . . .	47
5.14. Contribución del modo inestable $\Gamma_4^-$ a la estructura $Pm$ del modelo $KN$ . . . . .	48
5.15. Contribución de los modos inestables, de mayor amplitud, a la estructura $Pm$ del modelo $NN$ . . . . .	49
5.16. Contribución del modo inestable $\Gamma_4^-$ a la estructura $Pm$ del modelo VCA. . . . .	51
5.17. Contribución de los modos inestables $\Gamma_4^-$ y $\Gamma_5^-$ a la estructura $Pm$ del modelo RSS. . . . .	52
5.18. Contribución de los modos inestables más significativos a la estructura $Pm$ del sistema experimental $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ . . . . .	54
5.19. Amplitud y tipo de distorsión asociada a los modos inestables de cada uno de los modelos propuestos. . . . .	55

## Índice de Tablas

3.1. Restricciones en los ángulos y parámetros de red de los sistemas cristalinos. . . . .	9
3.2. Sistemas cristalinos, redes de Bravais, grupos puntuales y grupos espaciales. . . . .	12
3.3. Grupos puntuales piezoeléctricos y grupos puntuales polares. . . . .	15
3.4. Puntos y ejes de alta simetría en el espacio recíproco, para el grupo no. 221 ( $Pm\bar{3}m$ ). . . . .	18
5.1. Parámetros de red del $KN$ con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ . . . . .	37
5.2. Parámetros de red del $NN$ con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ . . . . .	38
5.3. Parámetros de red del $KNN$ , con sistema cristalino cúbico. . . . .	39
5.4. Frecuencias más bajas en los puntos de alta simetría. . . . .	42
5.5. Parámetros de red calculados para $KNN$ , y sus precursores, en fase $Pm$ . . . . .	45
5.6. Ángulo de rotación del octaedro $NbO_6$ al rededor del eje $a$ , para $K_{1-x}Na_xNbO_3$ con diferentes concentraciones de $Na$ . . . . .	46

5.7. Distorsiones de la fase $Pm\bar{3}m$ a $Pm$ , para $KNbO_3$ . . . . .	47
5.8. Distorsiones de la fase $Pm\bar{3}m$ a $Pm$ , para $NaNbO_3$ . . . . .	50
5.9. Distorsiones de la fase $Pm\bar{3}m$ a $Pm$ , para el modelo VCA. . . . .	50
5.10. Distorsiones de la fase $Fm\bar{3}m$ a $Pm$ , para el modelo RSS. . . . .	51
5.11. Distorsiones de la fase $Pm\bar{3}m$ a $Pm$ , para $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ experimental. . .	53

# 1. Introducción

En 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie descubrieron que un cristal de cuarzo bajo presión genera una diferencia de potencial entre sus extremos. A esto se llamó efecto piezoeléctrico directo. El término “piezo” tiene su origen en el griego y significa oprimir, de tal forma que el término muestra la relación entre la presión y la carga generada en estos materiales. En 1881, Gabriel Lippmann descubrió el efecto piezoeléctrico inverso; los materiales que presentan el efecto piezoeléctrico directo también exhiben una deformación en presencia de un campo eléctrico aplicado [1,2].

El comienzo de la primera guerra mundial (1914) requirió el desarrollo de tecnología ultrasónica que permitiera la detección de submarinos alemanes. Atendiendo a esto, se desarrollaron dispositivos con los materiales piezoeléctricos conocidos hasta entonces, como cuarzo y sal Rochelle, siendo este último el más utilizado. Similarmente, la demanda ocasionada por la segunda guerra mundial (1939) dio origen al descubrimiento del titanato de bario ( $BaTiO_3$ ,  $BT$ ) en tres países de forma independiente: Estados Unidos en 1942, por Wainer y Salomon; Japón en 1944, por Ogawa; y Rusia en 1944, por Vul [1,2].

El descubrimiento del  $BT$  trajo consigo un avance importante en el área tecnológica debido a su alta permitividad relativa, lo cual se vio reflejado en la disminución del tamaño de los capacitores de la época. Asimismo, los resultados obtenidos por Wul y Goldman en 1945 en los que se reporta la actividad ferroeléctrica del material, y por Gray y Roberts en 1946 y 1947 (respectivamente, de forma independiente) en los que se reporta la actividad piezoeléctrica del  $BT$  polarizado, en conjunto con la alta estabilidad química y mecánica del compuesto, motivaron el estudio de materiales con la misma estructura, dando lugar a la familia de óxidos tipo perovskita [1,3].

Los años posteriores al descubrimiento del  $BT$  las investigaciones se centraron en óxidos tipo perovskita, por lo que se realizaron estudios de sistemas como  $KNbO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $SrTiO_3$  y sus soluciones sólidas. En 1952 Sawaguchi *et al.* reportaron el diagrama de fase del  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ( $PZT$ ) y, en 1954, Jaffe la actividad piezoeléctrica del compuesto. A partir de entonces el  $PZT$  marcó una nueva era y empresas como *Clevite Corporation* y *Murata Manufacturing Company*, que habían enfocado sus investigaciones en materiales como la sal de Rochelle y el  $BT$ , centraron sus estudios y aplicaciones en el  $PZT$  [1,2].

Las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas exhibidas por el  $PZT$  posicionaron a este material como la mejor opción para la elaboración de actuadores y transductores, y permitieron su implementación en sistemas que van desde simples encendedores hasta sofisticados sistemas de control de vibraciones. Sin embargo, la contaminación producida a causa de la volatilización de óxido de plomo ( $PbO$ ) durante el proceso de síntesis del  $PZT$ , aunado a la creciente preocupación mundial sobre el medio ambiente, motivó la investigación de

nuevos materiales libres de plomo, dando lugar a dos familias de óxidos tipo perovskita:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ( $KNN$ ) y  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  ( $BNT$ ) [2, 4].

El  $BNT$ , descubierto en 1960 por Smolenskii *et al.*, se posicionó como un posible reemplazo para el  $PZT$  debido a sus propiedades ferroeléctricas. Sin embargo, su alta conductividad eléctrica y alta temperatura de sinterización representaron un obstáculo y motivaron el estudio del sistema dopado con elementos como  $Ba$ ,  $Ca$  y  $Sr$ , entre otros. Como resultado, se han reportado sistemas como el  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5}) - BaTiO_3$  ( $BNT - BKT - BT$ ) que, a pesar de tener baja densidad, cuenta con propiedades piezoeléctricas similares al  $PZT$  y ha sido implementado recientemente como actuador [2].

Por otro lado, la investigación relacionada con la segunda familia se vio intensificada tras el trabajo publicado por Saito *et al.* en el 2004; una solución de  $KNbO_3$  y  $NaNbO_3$ , dopada con  $Li$ ,  $Sb$  y  $Ta$  dio lugar a cerámicas de  $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$  con propiedades piezoeléctricas comparables a las del  $PZT$  [5]. A partir de entonces, la investigación experimental se centró en buscar métodos más sencillos capaces de lograr las mismas propiedades, y, la investigación teórica, en elucidar la causa de las mismas, partiendo del sistema más simple entre  $KNbO_3$  y  $NaNbO_3$  con las mejores propiedades: el  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

En los últimos años, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y caracterización ha permitido el estudio de los materiales a escala atómica. Esto, y el creciente alcance de estudios teóricos, ha impulsado la interpretación de resultados experimentales y la predicción de nuevos materiales [6]. De esta forma, la colaboración teórica-experimental exige de nuevas técnicas y modelos que se ajusten a los sistemas reales y aporten información confiable sobre su comportamiento. En particular, el estudio teórico de óxidos ferroeléctricos se extiende a la estructura cristalina, polarización, coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos, y los espectros de dispersión de fonones [6].

El análisis sobre los fonones de un sistema permite determinar sus propiedades térmicas y mecánicas, así como sus transiciones de fase y superconductividad [7]. En el caso de los óxidos tipo perovskita (como el  $KNN$ ), toma especial importancia debido a la naturaleza de los fenómenos ferroeléctricos y su relación con las inestabilidades de la red [8]. De tal forma, el estudio del sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  requiere de un modelo que reproduzca las observaciones experimentales y permita la descripción de su comportamiento a escala atómica.

La presente tesis expone dos modelos distintos del compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ : el primero de ellos intercalando los átomos de  $Na$  y  $K$ , y el segundo bajo la descripción de pseudoátomos (*Virtual Crystal Approximation, VCA*), y discute su validez basado en el estudio de los fonones del sistema. Se introduce la investigación relevante que precede a este escrito en el *Capítulo 2*. Posteriormente, en el *Capítulo 3*, se exponen las teorías y métodos utilizados. En el *Capítulo 4* se describe la metodología y los detalles computacionales, y se presentan y discuten los resultados obtenidos en el *Capítulo 5*. Por último, se reservan las conclusiones y comentarios finales al *Capítulo 6*.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Estructura cristalina

El *KNN* se presenta como una alternativa para sustituir al *PZT* tras las regulaciones adoptadas por la Unión Europea en el 2006, para el cuidado de la salud y el medio ambiente: *Residuos de equipos eléctricos y electrónicos* y *Restricción de sustancia peligrosas* (WEEE y RoHS, respectivamente, por sus siglas en inglés) [9]. Esta familia surge como la solución sólida entre los compuestos precursores  $KNbO_3$  (*KN*) y  $NaNbO_3$  (*NN*), y cuenta con una estructura tipo perovskita cuya simetría cambia de acuerdo a la concentración de *Na* (en el *Capítulo 3* se describe detalladamente la estructura tipo perovskita). Una primera aproximación del diagrama de fase del sistema se muestra en la Figura 2.1a.

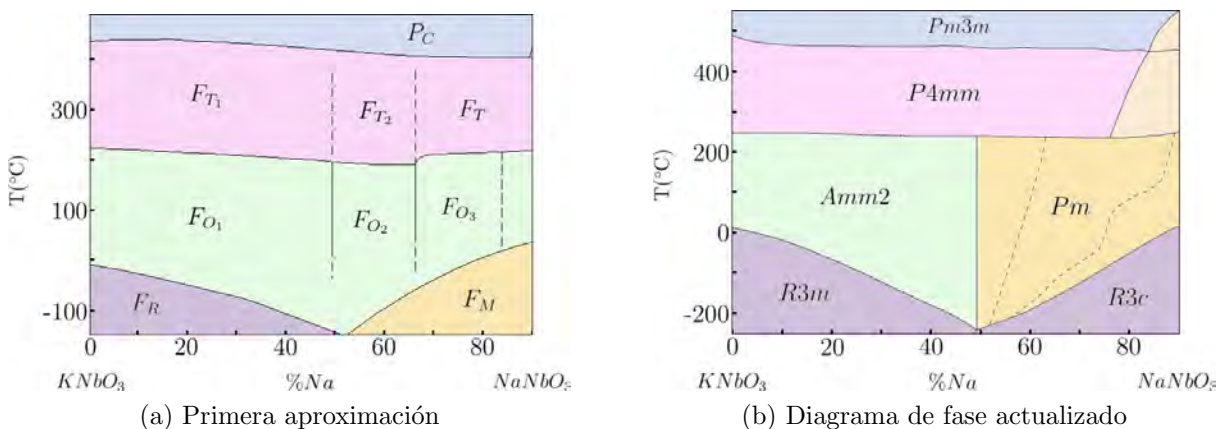


Figura 2.1: Diagrama de fase del KNN: primera aproximación y diagrama actualizado (en la izquierda se describen las fases de acuerdo a su comportamiento ferroeléctrico y su sistema cristalino. En la derecha, de acuerdo a sus grupos espaciales. Diagramas adaptados de [9] y [10], respectivamente).

Los precursores del *KNN* parten de la estructura cúbica de alta temperatura ( $Pm\bar{3}m$ ) y, conforme ésta disminuye, presentan diversas transiciones [8]. El *KN* cambia a fase tetragonal ( $P4mm$ ) a 435 °C. Posteriormente, a 225 °C, se observa una segunda transición de fase, de tetragonal a ortorrómbica ( $Amm2$ ), y se mantiene de esta forma hasta los  $-10$  °C, cuando cambia a una estructura romboédrica ( $R3m$ ) [8, 10]. Por otro lado, el *NN* presenta una secuencia de transiciones de fase significativamente más compleja: por debajo de 640 °C, se han reportado al menos seis fases, de las cuales una es tetragonal (640 – 575 °C,  $P4/mbm$ ), tres son ortorrómbicas (575 – 370 °C,  $Cmcm$ ,  $Pmmn$  y  $Pnma$ ), una monoclinica (370 a  $-80$  °C,  $Pm$ ) y, la última de ellas, romboédrica ( $R3c$ ). Sin embargo, la complejidad del sistema sugiere la presencia de más deformaciones en el cristal [8, 11, 12].

La relación 1:1 entre los precursores da lugar al  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (sistema que ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista experimental, debido a sus propiedades pie-

zoeléctricas comparables con las del *PZT*). Al igual que el  $KNbO_3$ , se han reportado tres transiciones de fase para el *KNN*. La primera de ellas partiendo de la fase de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$ ) a tetragonal ( $P4mm$ ), a 410 °C. La segunda, de tetragonal a monoclínica ( $Pm$ ) a 200 °C. Y, por último, de monoclínica a romboedra ( $R3c$ ), a  $-236$  °C [10,13]. En la literatura existe cierta confusión respecto a la simetría de este compuesto a temperatura ambiente, en un principio, la fase entre 200 y 410 °C fue reportada como ortorrómbica con simetría *Amm2*. Sin embargo, fue redefinida por Baker *et al.*, en el 2009 (la Figura 2.1 muestra el diagrama de fase actualizado) [10].

Uno de los descubrimientos con mayor impacto en la descripción del sistema  $K_{1-x}Na_xNbO_3$ , y sus propiedades, fue la presencia de una frontera de fase morfotrópica (*MPB*, por sus siglas en inglés) en  $x = 0.52$ . Como en el *PZT*<sup>1</sup>, esta frontera fue asociada con el incremento de las propiedades piezoeléctricas del compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  [14]. Sin embargo, un estudio más detallado demostró que la diferencia entre la simetría de las fases coexistentes en la *MPB* del *KNN* ( $Pm - Amm2$ ) no es comparable a la diferencia entre las fases del *PZT*. De tal forma que, el mecanismo por el cual la piezoelectricidad del *KNN* se ve beneficiada en composiciones cercanas a  $x = 0.5$ , permanece incierto [10].

## 2.2. Distorsiones de la red

La familia de óxidos tipo perovskita presenta una gran variedad de propiedades, tales como ferroelectricidad, piezoelectricidad y ferromagnetismo, debido a los elementos que pueden integrarse en los sitios A y B de la estructura [15]. Una de las razones por las que esta familia cuenta con una gama tan extensa de propiedades, es la disminución de energía que acompaña a las distorsiones estructurales en la mayoría de las perovskitas cúbicas, lo que da lugar a amplios diagramas de fase. En los óxidos tipo perovskita existen dos distorsiones principales: ferroeléctricas (generalmente desplazamiento del catión del sitio B del centro de la estructura<sup>2</sup>, Figura 2.2a), y rotaciones de los octaedros (Figura 2.2) [15].

Las rotaciones del octaedro son las distorsiones con mayor presencia en los óxidos tipo perovskita. Sin embargo, su ausencia en los ferroeléctricos más comunes (*BT* y *PZT*) ha popularizado la idea de que suprimen la ferroelectricidad [15]. En estudios más recientes se ha demostrado que, en sistemas con simetría *Pnma*, las rotaciones favorecen a las distorsiones ferroeléctricas [7]. Por lo tanto, se sugiere la existencia de ferroelectricidad en aquellas estructuras que contienen rotaciones [15]. En el caso del *KNN*, éste se conforma de dos sistemas con distorsiones y propiedades diferentes a temperatura ambiente: el *KN*

---

<sup>1</sup>El *PZT* cuenta con una *MPB*, a temperatura ambiente, en su composición con 47% de *Ti*. Debido a la diferencia entre las fases coexistentes (romboédrica y tetragonal), la frontera se asocia con el incremento de la ferroelectricidad del compuesto.

<sup>2</sup>En estructuras tipo perovskita, el origen de la ferroelectricidad no se limita al desplazamiento del catión del sitio B de la estructura; de hecho, se ha observado contribución, por desplazamiento, del sitio A en compuestos del tipo *ATiO<sub>3</sub>*, en *NaNbO<sub>3</sub>* y en fluoruros tipo perovskita [8,16–18]. En óxidos como el *BiFeO<sub>3</sub>* y el *PbTiO<sub>3</sub>*, esta propiedad se relaciona con la existencia de pares de electrones desapareados en los cationes del sitio A de la estructura [19,20].

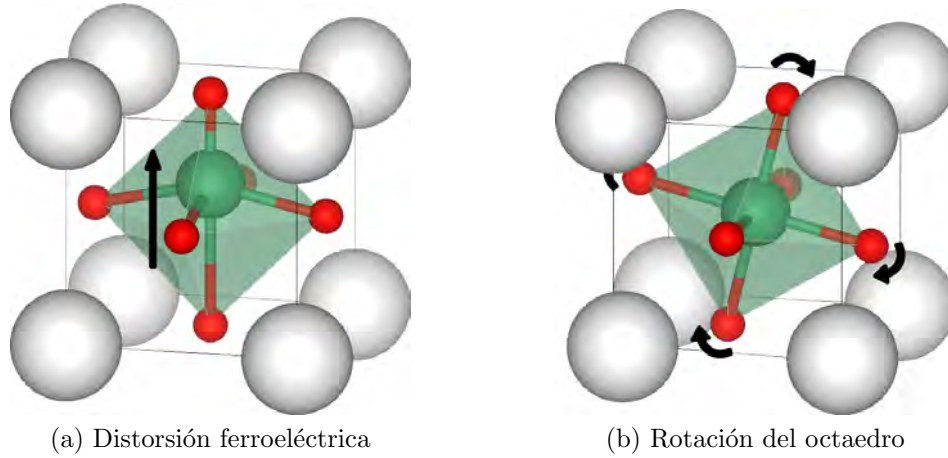


Figura 2.2: Distorsiones más comunes en los óxidos tipo perovskita.

(ferroeléctrico), con distorsiones ferroeléctricas, y el  $NN$  (antiferroeléctrico), con rotaciones de los octaedros [8].

El tipo de distorsión en los sistemas tipo perovskita se describe por medio de las inestabilidades (frecuencias negativas en los espectros de dispersión de fonones) de su fase de alta simetría (calculadas a  $T = 0$  K) [21]. En el caso de los precursores del  $KNN$  (Figura 2.3), ambos sistemas presentan inestabilidades en  $\Gamma$ , correspondientes al modo ferroeléctrico  $\Gamma_{15}$ : el  $KN$  debido al desplazamiento del  $Nb$  y el  $NN$  por la contribución de los átomos de  $Nb$  y  $Na$  [8]. Además de la inestabilidad ferroeléctrica del modo  $\Gamma_{15}$ , el  $NN$  presenta otros dos modos inestables, con mayor ganancia energética:  $R_{25}$  y  $M_3$ , ambos reportados como rotaciones [8]. De tal forma, se ha propuesto que las distorsiones del sistema  $KNN$  dependan de la competencia entre los modos inestables de los precursores [8].

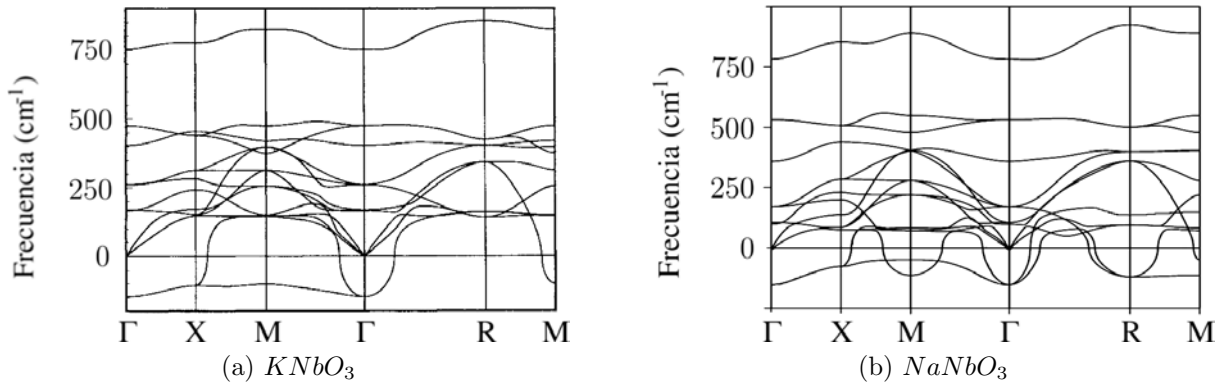


Figura 2.3: Curvas de dispersión de fonones reportadas en la literatura para  $KN$  y  $NN$ , en su fase de alta simetría (adaptado de [8, 22]).

El comportamiento del modo  $M_3$  fue reportado por Machado *et al.*, para diferentes composiciones de la solución sólida  $K_{1-x}Na_xNbO_3$ . En este estudio se observó que el modo se mantiene estable en una primera etapa y que, por encima de  $x = 0.5$ , pierde su estabilidad [8]. Por otro lado, el análisis de la composición  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (vía dispersión de fonones) expuso la presencia de inestabilidades ferroeléctricas y rotaciones en el sistema (sin embargo, el estudio correspondiente se excluye del presente trabajo como punto de comparación debido a la diferencia en la estructura de los modelos; Sección 2.3) [23].

En el último año, las rotaciones en el  $KNN$  fueron asociadas con el incremento de sus propiedades: debido a la presencia de átomos de  $K$  en el sitio A de la pervoskita, los átomos de menor tamaño que comparten ese sitio ( $Na$ ) se ven obligados a estabilizarse por medio de enlaces con los átomos de  $O$  más cercanos (los que se encuentran en dirección de la polarización, debido a la rigidez de los octaedros). Sin embargo, deformaciones en el sistema de octaedros, como rotaciones, permiten que los átomos de  $Na$  interactúen con átomos de Oxígeno en otras direcciones y que, por tanto, debiliten la fuerza del enlace  $Na - O$  en la dirección polar; facilitando, de esta manera, el cambio en la dirección del vector de polarización.

### 2.3. Modelos computacionales

El estudio teórico de sistemas como el  $KNN$  requiere de modelos precisos en la descripción de su estructura y propiedades. Diversos estudios han planteado diferentes aproximaciones y, a través de ellas, han logrado detallar elementos como la composición de la MPB, las inestabilidades de la red, su polarización y los coeficientes piezoeléctricos [23–26]. Sin embargo, estos modelos se ven afectados por su no aleatoriedad (consecuencia de las limitaciones computacionales), lo que conduce a errores en la predicción de las propiedades macroscópicas [24]. Por consiguiente, encontrar un modelo teórico que reproduzca los resultados experimentales es de gran importancia para el estudio de sistemas como el  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

En busca de un modelo adecuado para al  $KNN$  se han reportado trabajos utilizando diferentes aproximaciones: planos de  $Na$  y  $K$  intercalados en el cristal (Figura 2.4a) [23]; distribuciones especiales de  $Na$  y  $K$  que simulan un sistema aleatorio en pequeños intervalos de volumen (modelo SQS, *Special Quasirandom Structure*, Figura 2.4b) [24]; átomos intercalados uno a uno en el sitio A de la pervoskita (modelo RSS, *Rock Salt Structure*, Figura 2.4c) [24, 26] y pseudoátomos basados en los componentes del compuesto (modelo VCA, *Virtual Crystal Approximation*, Figura 2.4d) [25]. En sistemas con proporciones simples, como el  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , se prefiere un modelo con estructura tipo RSS. Y, de forma general para soluciones sólidas, el modelo VCA [24].

A pesar de la popularidad de los métodos RSS y VCA en la descripción de soluciones sólidas como el  $KNN$ , se han observado diferentes limitantes. En el caso de la estructura tipo RSS, la relación estructural de corto alcance entre sus componentes dificulta la descripción de un sistema aleatorio y puede conducir a errores en el análisis de las propiedades a escala



atómica [24]. Por otro lado, modelos como VCA excluyen la variación del ordenamiento atómico, por lo que se ha observado que la fiabilidad de estos sistemas se reserva a compuestos cuyo estudio admite ser acotado entre los parámetros de los precursores [24].

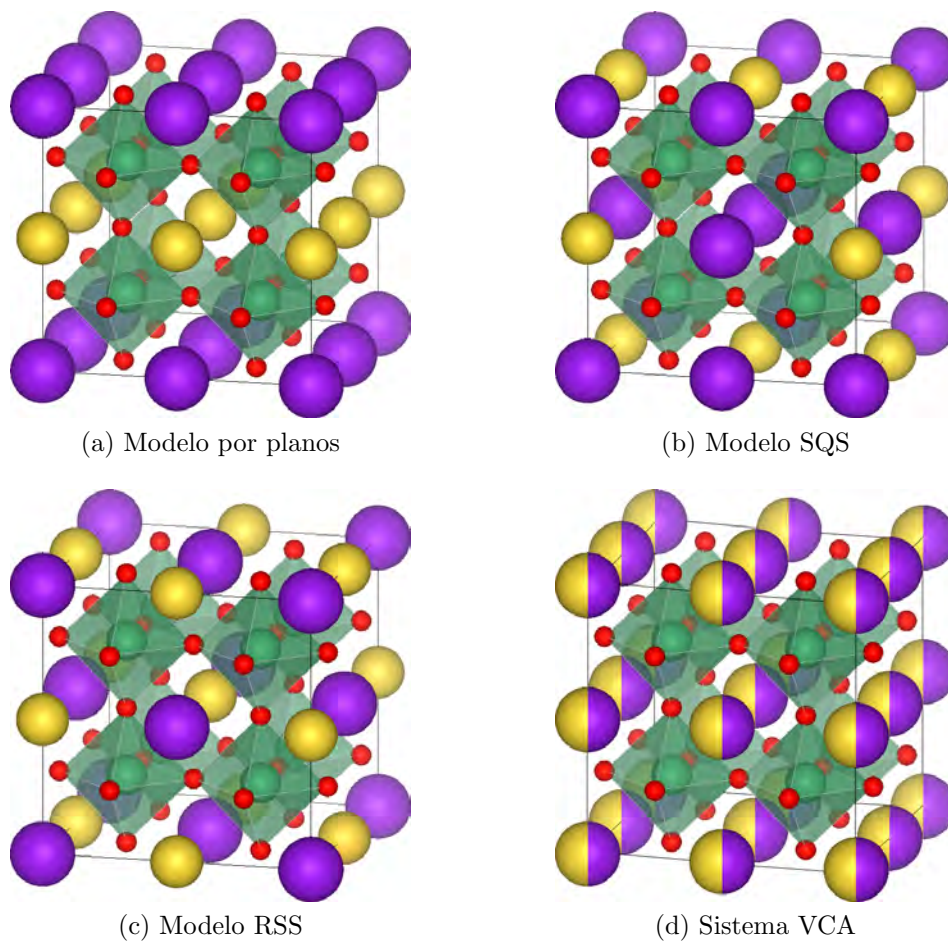


Figura 2.4: Modelos computacionales reportados en la literatura;  $\blacksquare$   $K$ ,  $\blacksquare$   $Na$ ,  $\blacksquare$   $Nb$ ,  $\blacksquare$   $O$  (adaptado de [23–26]). Debido al tamaño, sólo se representa una fracción de la celda unitaria del modelo SQS.

## 3. Marco Teórico

### 3.1. Arreglos periódicos de átomos

El primer postulado en el que se menciona la existencia de átomos (del griego *ατομα*, que significa “indivisible”) fue planteado por Demócrito alrededor del año 400 a. C., y fue aceptado por la comunidad científica hasta el siglo XX de nuestra era [27]. Pronto, la curiosidad del hombre por explicar su entorno condujo a la hipótesis que la simetría de los sólidos determinaba la forma en la que los átomos se agrupaban, por lo que se plantearon diferentes arreglos<sup>3</sup> [28]. Éste, a pesar de ser un modelo básico, resultó útil para el estudio de estructuras sencillas. Sin embargo, el análisis de sistemas más complejos requirió de un estudio más detallado, lo que dio origen al nacimiento de nuevos conceptos como: base, sistemas cristalinos, redes de Bravais, grupos espaciales, etc [28].

#### 3.1.1. Sistemas cristalinos

El desarrollo en la teoría de difracción de raxos-X para un arreglo periódico, planteado por Laue en 1912, motivó el análisis de algunos de los cristales conocidos, y ayudó a confirmar la periodicidad de los átomos [29]. Idealmente, en un *crystal*, esta periodicidad se extiende de manera infinita en tres dimensiones, y se caracteriza por grupos de átomos llamados *base*, que se repiten en cada punto de la red [29] (los sólidos reales finalizan en superficies, sin embargo, el modelo es aceptable dado que la razón de átomos superficiales respecto a los de bulto es de  $1 : 10^8$ ) [27]. La *red* se define como el conjunto de puntos creados a partir de los vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ , que cumplen con la Ecuación 3.1, donde  $u_i$  son valores enteros arbitrarios [29].

$$\mathbf{r} = u_1\mathbf{a} + u_2\mathbf{b} + u_3\mathbf{c} \quad (3.1)$$

Los vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son llamados *vectores primitivos*, a su magnitud, *parámetros de red* y al volumen entre ellos ( $V_C = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$ ), *celda unitaria*; si esta celda encierra sólo un punto de la red, se le conoce como *celda primitiva* [29, 30]. En redes tridimensionales la combinación de operaciones de simetría da lugar a siete tipos de *sistemas cristalinos*: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboedroal, hexagonal y cúbico [28–30].

#### 3.1.2. Redes de Bravais

En total existen 14 tipos de redes, conocidas como *redes de Bravais*. Estas redes se derivan de los sistemas cristalinos al agregar puntos de red en posiciones de alta simetría; las posibles combinaciones son: un punto en el centro de cada celda, un punto en el centro de cada cara y un punto en el centro de dos caras opuestas [30]. De esta forma, se obtienen redes primitiva ( $P$ ), centrada en el cuerpo ( $I$ ), centrada en las caras ( $F$ ) y centrada en las bases ( $A$ ,  $B$  o  $C$ ) [28, 30]. En la Tabla 3.1 se muestran las 14 redes de Bravais disponibles en el espacio

---

<sup>3</sup>Estos arreglos se basaron en el modelo de esferas rígidas, en donde cada esfera es la representación de un átomo en el sólido. Las esferas forman una red periódica y un segundo grupo de esferas más pequeñas se acomodan en los espacios vacíos (sitios intersticiales) [28].

tridimensional, su agrupación de acuerdo a la forma de la celda y las características que definen a cada tipo de sistema (por convención se definen  $a$ ,  $b$  y  $c$  como los parámetros de red, y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  como los ángulos entre ellos [30]). Por otro lado, en la Figura 3.1 se ejemplifican los subsistemas  $P$ ,  $I$ ,  $F$  y  $C$ , según el sistema ortorrómbico.

Sistema cristalino	Ángulos	Parámetros de red	Subsistemas
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	$P$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$	$P$ $C$
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	$P$ $I$ $F$ $C$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	$P$ $I$
Romboedral	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	$a = b = c$	$R$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$	$P$
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	$P$ $I$ $F$

Tabla 3.1: Restricciones en los ángulos y parámetros de red de los sistemas cristalinos (adaptado de [29]).

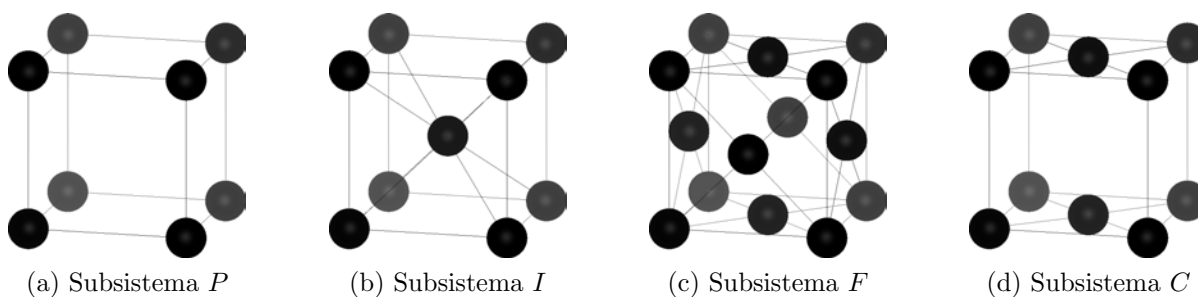


Figura 3.1: Subsistemas de la red (adaptado de [30]).

### 3.1.3. Operaciones de simetría

Una *operación de simetría* puede representarse a través de un operador  $\mathbb{R}$ , tal que  $\mathbf{r}' = \mathbb{R} \cdot \mathbf{r}$ . Donde  $\mathbf{r}$  es un vector de posición en el espacio y  $\mathbf{r}'$  el vector resultante de la transformación. Existen cuatro operaciones de simetría:

- *Identidad*: a diferencia de las otras operaciones, ésta no modifica al vector  $\mathbf{r}$  sobre el que actúa, por lo que cualquier elemento cuenta con esta operación. En el sistema internacional se denota como 1.
- *Rotación propia*: rotación de los elementos sobre un eje. En un sistema periódico, las rotaciones se reservan a  $2\pi/n$ . Donde  $n = 1, 2, 3, 4$  o  $6$ ; estas rotaciones se denotan como  $n$ .
- *Inversión*: modifica el sentido del vector  $\mathbf{r}$ . La operación de inversión aplicada al vector  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  da como resultado el vector  $(-\mathbf{a}, -\mathbf{b}, -\mathbf{c})$ . Se denota como  $\bar{1}$ .
- *Reflexión*: reflexión a través del plano especular  $[uvw]$ . En el sistema internacional se escribe como  $m$
- *Rotación impropia*: resulta de la aplicación de  $n$ , seguida de  $\bar{1}$ , tal que  $\mathbb{R} = \bar{1} \cdot n$ . Se denota como  $\bar{n}$ .

La descripción de arreglos periódicos de átomos, por medio del cumplimiento de las operaciones de simetría, da lugar a siete sistemas cristalinos: triclínico ( $1, \bar{1}$ ), monoclinico ( $2, m$ ), ortorrómbico (tres ejes:  $2$  o  $m$ ), tetragonal ( $4, \bar{4}$ ), romboedra ( $3, \bar{3}$ ), hexagonal ( $6, \bar{6}$ ) y cúbico (cuatro ejes:  $3$  o  $\bar{3}$ ) [30].

### 3.1.4. Grupos puntuales

El uso de una operación de simetría para describir un sistema no excluye la posible aplicación de otras operaciones en el mismo. Por ejemplo, el sistema monoclinico puede describirse por medio de una rotación de  $2\pi/2$ , un plano especular, o bien, de ambos. En la Figura 3.2 se muestran tres superficies con la simetría descrita según el sistema monoclinico (la notación de la Figura 3.2c indica la presencia de un plano especular perpendicular a un eje de rotación con simetría  $2\pi/2$ ) [30].

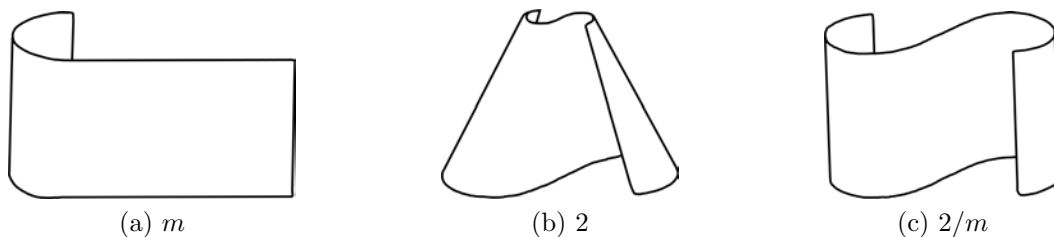


Figura 3.2: Superficies correspondientes a los grupos puntuales del sistema monoclinico (adaptado de [30]).

La interacción entre las operaciones de simetría permitidas para cada sistema cristalino da lugar a 32 combinaciones diferentes: dos para el sistema triclínico ( $1$  y  $\bar{1}$ ), tres para el monoclinico ( $2$ ,  $m$  y  $2/m$ ), tres para el ortorrómbico ( $222$ ,  $mm2$  y  $mmm$ ), siete para el tetragonal ( $4$ ,  $422$ ,  $4/m$ ,  $4mm$ ,  $4/mmm$ ,  $\bar{4}$  y  $\bar{4}2m$ ), cinco para el romboedro ( $3$ ,  $32$ ,  $3m$ ,  $\bar{3}$  y  $\bar{3}m$ ), siete para el hexagonal ( $6$ ,  $622$ ,  $6/m$ ,  $6mm$ ,  $6/mmm$ ,  $\bar{6}$  y  $\bar{6}m2$ ) y cinco para el cúbico ( $23$ ,  $m\bar{3}$ ,  $432$ ,  $\bar{4}3m$  y  $m\bar{3}m$ ) [30]. A estas combinaciones se les llama *grupos puntuales*, y todos los cristales pueden ser clasificados a través de ellos [30].

La notación internacional se vuelve más compleja conforme la interacción de las operaciones de simetría. En resumen,  $n$  corresponde a la simetría de rotación sobre un eje. Un 2 siguiendo a  $n$  ( $n2$ ) indica simetría de rotación respecto a un eje perpendicular al eje principal y otro 2 después de esto ( $n22$ ), a un segundo eje de rotación perpendicular al eje principal. Por otro lado, la presencia de un plano especular se escribe como  $m$ . En el caso de que el plano de reflexión contenga al eje principal, esto se escribe como  $nm$ , o  $nmm$  en el caso de un segundo plano. Si el plano de reflexión es perpendicular al eje, la simetría se escribe como  $n/m$ . Finalmente, los sistemas compuestos por planos especulares perpendiculares a los ejes de rotación se denotan como  $n/m\ 2/m\ 2/m$  (estos últimos se escriben usualmente como  $n/mmm$ ) [30].

### 3.1.5. Grupos espaciales

La descripción de las posiciones atómicas, dentro de los sistemas cristalinos, se realiza por medio de los llamados *grupos espaciales*. En total existen 230 de ellos, de los cuales 73 surgen de la combinación de los grupos puntuales con las redes de Bravais (llamados “*grupos simórficos*”) y los 157 restantes a través de la inclusión de nuevas operaciones de simetría (rotaciones propias e impropias en combinación con traslaciones fraccionarias de los vectores primitivos) [30]. En la Tabla 3.2 se clasifican los grupos espaciales de acuerdo a los sistemas cristalinos, redes de Bravais y grupos puntuales.

Los sistemas  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$  y  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  presentan simetría  $m\bar{3}m$  por arriba de su temperatura de Curie ( $T_C$ ). En el caso de los modelos teóricos adoptados para estos compuestos, el  $KN$  y  $NN$  corresponden a una red primitiva (al igual que el modelo VCA) mientras que, el modelo RSS, a una centrada en las caras (grupos No. 221 y 225, respectivamente). Por otro lado, a temperatura ambiente, el sistema  $KNN$  presenta simetría  $m$  y una red primitiva (grupo No. 6). A pesar de que el  $KN$  cuenta con simetría  $mm2$  a temperatura ambiente, en el presente trabajo se modela como  $m$  para utilizarlo como punto de comparación.

### 3.1.6. Arreglos periódicos y el espacio recíproco

Además de la descripción geométrica de los arreglos periódicos, el hombre ha sido capaz de describir la interacción de este tipo de materiales con su entorno, por ejemplo con luz. La luz, al interactuar con un sistema cristalino, se difracta si su longitud de onda es comparable

Sistema Cristalino	Red de Bravais	Grupo Puntual	Intervalo de los Grupos Espaciales
Triclínico	$P$	$1, \bar{1}$	1 – 2
Monoclínico	$P, (B, A)$	$2, m, 2/m$	3 – 15
Ortorrómbico	$P, (C, A, B),$ $I, F$	$222, mm2, mmm$	16 – 74
Tetragonal	$P, I$	$4, 422, 4/m, 4mm,$ $4/mmm, \bar{4}, \bar{4}2m$	75 – 142
Trigonal/ Romboedral	$P / R$	$3, 32, 3m, \bar{3}, \bar{3}m$	143 – 167
Hexagonal	$P$	$6, 622, 6/m, 6mm,$ $6/mmm, \bar{6}, \bar{6}m2$	168 – 194
Cúbico	$P, I, F$	$23, m\bar{3}, 432,$ $\bar{4}3m, m\bar{3}m$	195 – 230

Tabla 3.2: Sistemas cristalinos, redes de Bravais, grupos puntuales y grupos espaciales.

a los parámetros de red del cristal (0.1nm). Esta interacción da lugar a fenómenos como interferencia constructiva y destructiva de la luz dispersada [29, 31]. Con base en esto, un modelo que describe tal comportamiento, de acuerdo a la luz reflejada, fue descrito por Bragg en 1915, y a la expresión matemática resultante se le conoce como *ley de Bragg* (Ec. 3.2) [29].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Donde  $d$  es la distancia entre planos cristalinos,  $\theta$  el ángulo de reflexión,  $n$  un número entero, y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz interactuante. La descripción de los patrones de difracción, por medio de la ley de Bragg, originó un estudio más extenso de la periodicidad de la red y sus propiedades locales, por medio de una serie de Fourier<sup>4</sup>. El conjunto de puntos periódicos, resultado de esta serie, dieron lugar a la llamada *red recíproca* [29]; en general, esta red se describe por medio de los *vectores recíprocos* ( $\mathbf{G}$ ) invariantes a la traslación de los vectores primitivos (Ec. 3.3).

$$f(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \quad (3.3)$$

La *red*, y el *espacio recíproco* son una construcción matemática. Sin embargo, constituyen una de las herramientas más importantes en la física de estado sólido. En el espacio recíproco, la ley de Bragg se escribe en términos del vector de onda incidente ( $\mathbf{k}$ ) y los vectores recíprocos, como  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}|$  (esta expresión describe la dirección y magnitud que debe

<sup>4</sup> $f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\omega x + b_n \sin n\omega x)$

tener el vector de onda para ser difractado, por lo que usualmente se le conoce como *condición de difracción*) [29]. La condición de difracción limita los vectores  $\mathbf{k}$ , para un vector  $\mathbf{G}$ , a una familia de vectores que intersectan un mismo plano. Estos planos reciben el nombre de *planos de Bragg*. La Figura 3.3, muestra una representación gráfica de lo anteriormente descrito.

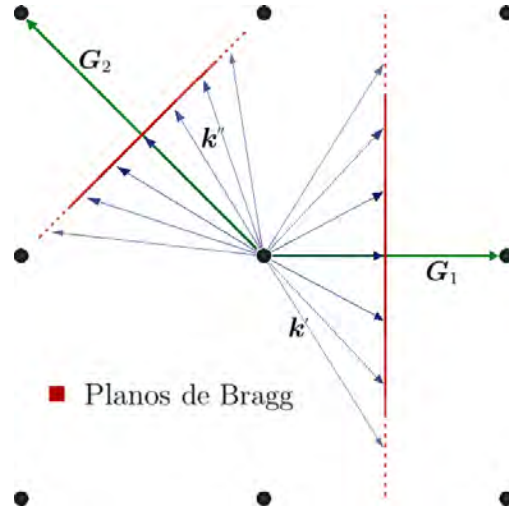


Figura 3.3: Condición de difracción y planos de Bragg;  $\mathbf{k}''$  corresponde al conjunto de vectores  $\mathbf{k}$  que cumplen con la condición de difracción para el vector  $\mathbf{G}_2$ ,  $\mathbf{k}'$  a los vectores  $\mathbf{k}$  que cumplen la condición para el vector  $\mathbf{G}_1$  (adaptado de [29]).

### 3.1.6.1. Zonas de Brillouin y zona irreducible de Brillouin

En el espacio recíproco los planos de Bragg se extienden infinitamente, formados por todos los vectores  $\mathbf{k}$  que cumplen la condición de difracción. Sus intersecciones en el espacio delimitan volúmenes conocidos como *zonas de Brillouin*, las cuales se nombran de acuerdo a los planos delimitantes: los correspondientes al conjunto de vectores  $\mathbf{G}$  de menor magnitud, delimitan la *primera zona de Brillouin*. El volumen entre los planos siguientes y la primera zona, recibe el nombre de *segunda zona de Brillouin*, etc [27]. La construcción de la primera zona se asemeja al de la celda Wigner-Seitz para el espacio real. Por lo tanto, ésta puede conceptualizarse como una celda primitiva del espacio recíproco [29].

La importancia de este procedimiento radica en que, con base en el teorema de Bloch<sup>5</sup>, todos los vectores  $\mathbf{k}$  pueden describirse dentro de la primera zona de Brillouin. De tal forma, las ecuaciones que se encuentren en función del vector de onda sólo deben solucionarse para este volumen. Por otro lado, la introducción de las operaciones de simetría permite delimitarlo aún más, a una zona llamada la *zona irreducible de Brillouin* (a los vértices y aristas que acotan esta zona se les conoce como *puntos y ejes de alta simetría*, respectivamente) [27].

<sup>5</sup> $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$

La Figura 3.4a muestra la construcción de las primeras dos zonas de Brillouin para una red recíproca bidimensional. Además, la Figura 3.4b, muestra la relación de aspecto que existe entre la primera zona de Brillouin y la zona irreducible.

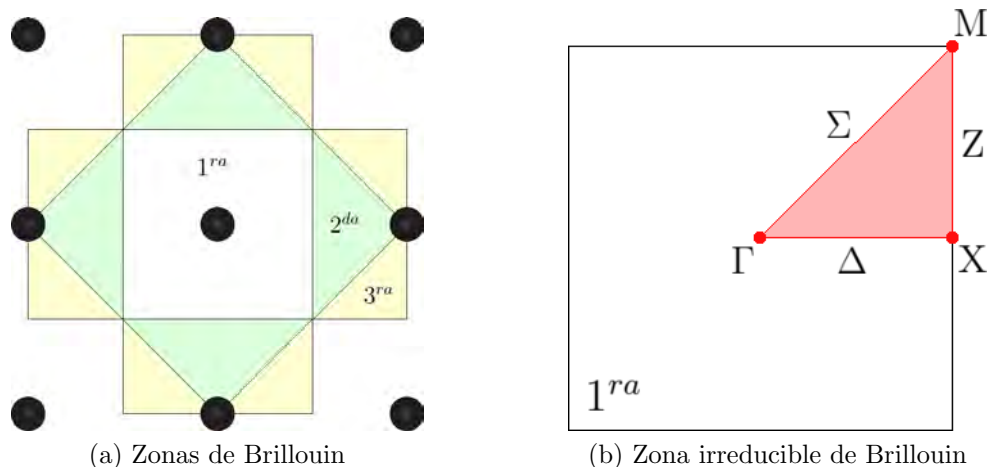


Figura 3.4: Primera y segunda zona de Brillouin, y razón de aspecto con la zona irreducible (adaptado de [27]).

## 3.2. Materiales avanzados

El desarrollo tecnológico está fuertemente ligado con los materiales disponibles. En el principio de la humanidad estos se limitaban a piedra, madera, pieles, etc. Sin embargo, con el paso del tiempo, el hombre desarrolló técnicas para producir nuevos materiales y crearon con ello herramientas que le ayudaron a desenvolverse mejor en su ambiente [32]. En un inicio, esta producción se limitaba a la mezcla de los elementos disponibles. Sin embargo, en la última era se descubrió la estrecha relación que guarda la estructura de los materiales y sus propiedades. A partir de entonces, se han reportado miles de materiales nuevos, como metales, vidrios, plásticos y fibras, y han sido utilizados para cubrir nuestras necesidades en el entorno [32].

Debido a la amplia variedad de materiales en la era moderna, es preciso clasificarlos. Una forma de hacerlo es de acuerdo a sus aplicaciones, en donde la categoría que más destaca es la de los materiales avanzados [32]. Se llama *materiales avanzados* a todos aquellos con aplicaciones en sistemas de alta tecnología. Se dividen en semiconductores, biomateriales, nanomateriales y materiales inteligentes, y son conocidos por ser capaces de medir los cambios en su entorno y responder de alguna forma predeterminada [32].

### 3.2.1. Materiales piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos

Entre los materiales avanzados se encuentran los llamados piezoeléctricos. Se define como un *piezoeléctrico* aquél que tras un esfuerzo mecánico genera cargas en su superficie (y que



puede ser deformado por medio de la aplicación de un campo eléctrico) [33]. Estructuralmente, para que este fenómeno suceda, el material en cuestión debe ser no centrosimétrico, por lo que debe pertenecer a uno de los 21 grupos puntuales con esta característica [33]. Como excepción, el grupo 432 es el único que, a pesar de ser no centrosimétrico, no puede clasificarse como piezoeléctrico (esto debido a que las cargas generadas en el material se cancelan unas a otras) [34]. Además, un cristal piezoeléctrico puede ser polar, esto es, que el centro de las cargas negativas se encuentre desplazado respecto al centro de las cargas positivas (a esta polarización natural se le llama *polarización espontánea*,  $P_S$ ) [33]. En la Tabla 3.3 se muestran los grupos puntuales no centrosimétricos y los grupos polares.

Sistema Cristalino	Grupos puntuales no centrosimétricos	Grupos puntuales polares
Triclínico	1	1
Monoclínico	2, $m$	2, $m$
Ortorrómico	222, $mm2$	$mm2$
Tetragonal	4, $\bar{4}$ , 422, $4mm$ , $\bar{4}2m$	4, $4mm$
Romboedra	3, 32, $3m$	3, $3m$
hexagonal	6, $\bar{6}$ , 622, $6mm$ , $\bar{6}m2$	6, $6mm$
Cúbico	23, $\bar{4}3m$ , 432	—

Tabla 3.3: Grupos puntuales piezoeléctricos y grupos puntuales polares (adaptado de [33]).

Similar al esfuerzo mecánico en los materiales piezoeléctricos, el cambio en la temperatura es capaz de generar una diferencia de potencial en los materiales polares. A este fenómeno se le conoce como *efecto piroeléctrico* y es causado por el cambio de la polarización espontánea [33]. Por otro lado, en los grupos polares, el sentido del vector de polarización puede ser modificado a través de la aplicación de un campo eléctrico. A esto se le llama *efecto ferroeléctrico* [33]. La ferroelectricidad juega un papel importante en el área tecnológica; los estados disponibles del vector de polarización pueden ser aprovechados para simular el sistema binario y, de esta forma, ser implementados en sistemas digitales [33]. En los últimos años, el área de los materiales ferroeléctricos ha sido objeto de intenso desarrollo, y una de las familias más importantes en este ámbito es la de los óxidos tipo perovskita [6].

### 3.2.2. Óxidos tipo perovskita

La estructura tipo perovskita se denota por medio de la fórmula general  $ABX_3$  (proveniente del mineral “perovskita”,  $CaTiO_3$ ). Los sitios A y B son ocupados por cationes, mientras el sitio X es ocupado por un anión. La diversidad en la composición, y ordenamiento atómico, en este tipo de estructuras permite que estos materiales cuenten con una amplia variedad de propiedades (conducción o aislamiento eléctrico, propiedades magnéticas, etc.), por lo que

han sido de gran interés en los últimos años [6]. Una de las subfamilias más investigadas es la de los óxidos ( $X = O$ ), con fórmula  $ABO_3$ . Al igual que el caso general, estas estructuras han demostrado tener una amplia variedad de propiedades: piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad, etc [15].

Un modelo aceptado en la descripción de los óxidos tipo perovskita proviene de su fase de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$  para la mayoría de los compuestos) [6]. Esta estructura cúbica se compone de una base de cinco átomos: el catión del sitio A, el del sitio B y tres oxígenos no equivalentes (Figura 3.5a). En la celda unitaria, el catión del sitio A se acomoda en los vértices, el del sitio B en el centro de la estructura, y los oxígenos en el centro de cada una de las caras [6]; un elemento importante de destacar en esta representación es la del octaedro  $[BO_6]$ , pues sirve de referencia para las distorsiones de la red. La Figura 3.5b muestra los elementos de una celda unitaria para un óxido tipo perovskita con simetría  $Pm\bar{3}m$ .

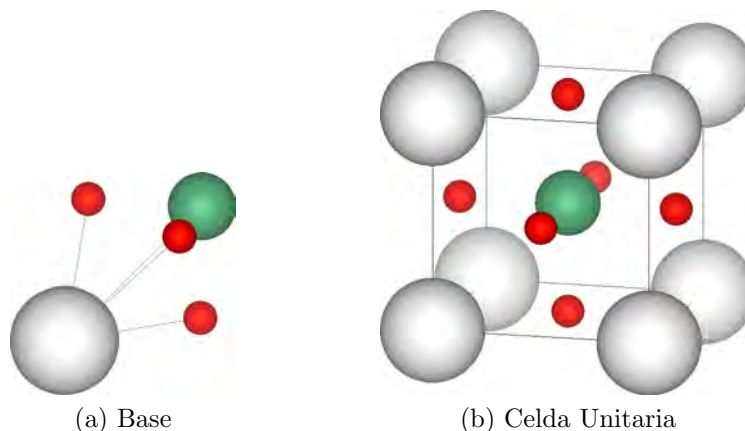


Figura 3.5: Base y celda unitaria de un óxido tipo perovskita con simetría  $Pm\bar{3}m$  (adaptado de [6]).

De acuerdo a un modelo de esferas sólidas, Goldshmidt introdujo, en 1926, una relación entre los radios iónicos de los elementos participantes, para una estructura cúbica de un óxido tipo perovskita:  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$  [6]. Sin embargo, por debajo de la  $T_C$ , la distorsión de estas estructuras impide que la relación se cumpla, por lo que se planteó un *factor de tolerancia*,  $t$ :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.4)$$

Empíricamente, el factor de tolerancia describe el tipo de distorsión que puede afectar a la estructura tipo perovskita de acuerdo al tamaño de los iones participantes. En el primer caso,  $t > 1$ , la estructura es dominada por la distancia  $A-O$ , lo que se puede traducir en que el ión  $B$  es pequeño, por lo que tenderá a mostrar distorsiones ferroeléctricas generadas por el catión del sitio  $B$ . En el caso dos,  $t < 1$ , el factor puede traducirse en un ión  $A$  pequeño,

lo que conducirá a rotaciones de los octaedros<sup>6</sup> o a desplazamientos ferroeléctricos generados por el sitio  $A$  (fases con simetría  $R3c$ ,  $Pnma$ ) [6].

### 3.2.3. Estructura tipo perovskita y el espacio recíproco

En su fase paraeléctrica, la mayoría de los óxidos tipo perovskita presentan simetría  $m\bar{3}m$  y una red primitiva. Esto es, se describen a través del grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (No. 221) [6]. Este sistema, en el espacio recíproco, corresponde a una red con una celda primitiva cúbica (primera zona de Brillouin), y cuya zona irreducible se acota por el conjunto de puntos  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$ , y ejes  $\Sigma$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $S$ ,  $T$  y  $Z$  (Figura 3.6a) [35]. En el caso del modelo RSS (con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , No. 225), la primera zona de Brillouin se describe como un tetradecaedro, donde los puntos de alta simetría que limitan su zona irreducible son  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $W$ ,  $U$  y  $K$ , y sus ejes son  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $S$ ,  $Z$  y  $Q$  (Figura 3.6b) [35].

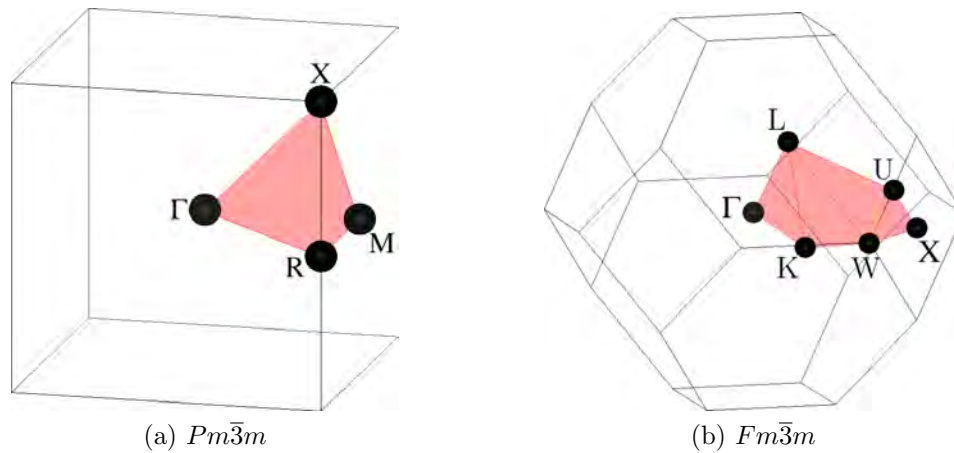


Figura 3.6: Primera zona de Brillouin y zona irreducible de Brillouin de los grupos espaciales  $Pm\bar{3}m$  y  $Fm\bar{3}m$  (adaptado de [35])

El presente trabajo utiliza, como punto de comparación, los precursores  $KNbO_3$  y  $NaNbO_3$ . Ambos compuestos pertenecen al grupo 221 por encima de la temperatura de Curie, por lo que los resultados se muestran con base en los puntos de alta simetría de este grupo (los puntos  $\Gamma$  y  $L$  del grupo no. 225 son equivalentes a  $\Gamma$  y  $R$ , respectivamente, del grupo no. 221; mientras que  $X$ ,  $W$ ,  $U$  y  $K$  corresponden a las posiciones de los vectores primitivos recíprocos  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/4, 3/4, 1/2)$ ,  $(1/4, 5/8, 5/8)$ ,  $(3/8, 3/4, 3/8)$ , respectivamente). En la Tabla 3.4 se muestra la ubicación de los puntos de alta simetría en el espacio recíproco, para el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . De igual forma, se muestran los puntos de alta simetría contenidos en los ejes.

<sup>6</sup>Las rotaciones de los octaedros se describen de acuerdo a la *notación de Glazer*.

Punto de alta simetría		Posición en los vectores primitivos recíprocos (uvw)	Eje de alta simetría		Puntos contenidos en el eje
$\Gamma$	$\Rightarrow$	(0.0, 0.0, 0.0)	$\Sigma$	$\Rightarrow$	$\Gamma - M$
$X$	$\Rightarrow$	(0.0, 0.5, 0.0)	$\Delta$	$\Rightarrow$	$\Gamma - X$
$M$	$\Rightarrow$	(0.5, 0.5, 0.0)	$\Lambda$	$\Rightarrow$	$\Gamma - R$
$R$	$\Rightarrow$	(0.5, 0.5, 0.5)	$S$	$\Rightarrow$	$X - R$
			$T$	$\Rightarrow$	$M - R$
			$Z$	$\Rightarrow$	$X - M$

Tabla 3.4: Puntos y ejes de alta simetría en el espacio recíproco, para el grupo no. 221 ( $Pm\bar{3}m$ ).

### 3.3. Vibraciones de la red y distorsiones

A nivel atómico un sólido se encuentra constantemente en movimiento. En sólidos cristalinos este movimiento se describe como una oscilación coordinada de los átomos, de su posición de equilibrio, lo cual forma ondas planas en la red que se propagan a la velocidad del sonido y cuya amplitud depende de la temperatura [27]. Debido a la simetría del sistema, estas vibraciones pueden ser estudiadas en términos de modos colectivos de movimiento de los iones, los cuales responden a excitaciones colectivas. Tales excitaciones están cuantizadas, por lo que pueden llevarse a cabo únicamente a ciertos valores de energía. Estos cuantos de energía vibracional reciben el nombre de *fonones* [27].

#### 3.3.1. Teoría general

Con la introducción de la temperatura en el sistema, y la oscilación de los átomos, es conveniente plantear sus posiciones a 0K y a una temperatura,  $T$ . Por lo que se introducen los vectores  $\mathbf{R}_n$  y  $\mathbf{R}_{T,n}$ , respectivamente (donde  $\mathbf{R}_{T,n} = \delta\mathbf{R}_n$ ). Dado que  $\mathbf{R}_T$  implica un desplazamiento de los átomos, de su posición de equilibrio, es posible describir su energía cinética y potencial. La energía cinética por medio de las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica [31], y la energía potencial por medio de una expansión en serie de Taylor<sup>7</sup> [27]. La expansión en serie de Taylor no afecta a la expresión de la energía potencial. Sin embargo, es conveniente tomar sólo el término de segundo orden. A esta aproximación se le conoce como *aproximación armónica* (Ec. 3.5) [27].

$$\mathbb{U} \approx \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{\partial^2 \mathbb{U}}{\partial \mathbf{R}_{T,n} \partial \mathbf{R}_{T,m}} \mathbf{R}_{T,n} \mathbf{R}_{T,m} \quad (3.5)$$

La aproximación armónica se utiliza por conveniencia (en especial porque el potencial armónico ofrece soluciones exactas a las ecuaciones de movimiento [36]). Sin embargo, ésta

<sup>7</sup> $f(x)$ , al rededor de un punto  $a$ , puede ser escrito como  $f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots$

se justifica dado que el término de orden cero se iguala a una constante arbitraria (0, por facilidad), y el de orden uno al equilibrio del sistema a  $T = 0\text{K}$  (los términos de orden mayor a dos se descartan. Sin embargo, posteriormente pueden ser incluidos como correcciones al modelo, llamadas “correcciones anarmónicas”) [27, 36]. Físicamente, esta aproximación describe una oscilación de baja amplitud en la vecindad de las posiciones atómicas de equilibrio. Con base en esto es posible describir las fuerzas interatómicas por medio de la Ecuación 3.6, la cual recibe el nombre de *matriz de fuerzas*.

$$\mathbb{F}_{n,m} = \frac{\partial^2 \mathbb{U}}{\partial \mathbf{R}_{T,n} \partial \mathbf{R}_{T,m}} \quad (3.6)$$

La ecuación de movimiento (primera ley de Newton), para este sistema, se soluciona al plantear una oscilación sinusoidal alrededor de los puntos de equilibrio, para cada átomo:  $\mathbf{R}_{T,n}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_n}} \tilde{\mathbf{u}}_n e^{-i\omega t}$  [27]. Partiendo de esto, el resultado es una ecuación de valores propios (Ec. 3.7), cuyo operador se define como la *matriz dinámica* (Ec. 3.8) y cuyos valores propios son el cuadrado de las frecuencias naturales de vibración del sistema (el símbolo  $\sim$  se utiliza para indicar “en el espacio real”) [27]. En este punto es necesario remarcar que la solución a esta ecuación admite valores positivos y negativos (frecuencias reales e imaginarias). Sin embargo, la interpretación de ambas es diferente.

$$\sum_{n,m} \frac{1}{\sqrt{M_n M_m}} \mathbb{F}_{n,m} \tilde{\mathbf{u}}_m = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}}_n \quad (3.7)$$

$$\tilde{\mathbb{D}}_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{M_n M_m}} \mathbb{F}_{n,m} \quad (3.8)$$

Donde,  $M_n$  y  $M_m$  son las masas de los átomos participantes. Estrictamente, la solución de la Ecuación 3.7 da como resultado los fonones del sistema. Sin embargo, ésta es una tarea compleja debido a las dimensiones de la matriz dinámica: explícitamente, los vectores  $\mathbf{R}_n$ ,  $\mathbf{R}_{T,n}$  y  $\tilde{\mathbf{u}}_n$  cuentan con componentes  $\alpha$  ( $x, y, z$ ),  $j$  (que identifica a los átomos dentro de las celdas unitarias) y  $c$  (que identifica a cada una de las celdas unitarias). Una forma de disminuir las dimensiones es cambiando al espacio recíproco. Para ello, se aprovecha la periodicidad de la red y se reescriben las ecuaciones en función de la distancia interatómica ( $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ ), así como el desplazamiento, tal que  $\tilde{\mathbf{u}}_n = u_{\alpha,j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c}$  [27]. Como consecuencia de esto, y de la transformación del espacio real al espacio recíproco, la ecuación de valores propios, para obtener las frecuencias naturales de vibración del sistema, se escribe de la forma (Ec. 3.9):

$$\mathbb{D}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{u} = \omega^2 \mathbf{u} \quad (3.9)$$

La Ecuación 3.9 describe las frecuencias naturales de vibración de la red en el espacio recíproco. Al considerar la distancia  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ , en vez de cada uno de los átomos, se disminuyen las dimensiones de la matriz dinámica, por lo que se simplifica su diagonalización. Por otro lado, debido a la simetría del espacio recíproco, es posible acotar más el problema

a la zona irreducible de Brillouin [27]. En consecuencia, los valores propios del sistema se representan en los puntos y ejes de alta simetría ( $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$ ,  $R$ , etc., para el  $KNN$  y sus precursores en la fase de alta simetría, sección 3.2.3).

### 3.3.2. Curvas de dispersión de fonones

Las curvas de dispersión de fonones es la forma en la que se representan los valores propios de la ecuación 3.9. En general, esta expresión no limita la existencia de valores positivos o negativos para  $\omega^2$ , por lo que, matemáticamente, las frecuencias pueden tomar valores reales o imaginarios. Una forma de simplificar su representación es escribir, en el eje de las ordenadas, como valores positivos (+) a las frecuencias reales, y como valores negativos (-) a las frecuencias imaginarias. En el eje X se escriben los puntos y ejes de alta simetría. La Figura 3.7 muestra un ejemplo de un espectro de dispersión de fonones, en el que se resaltan sus elementos.

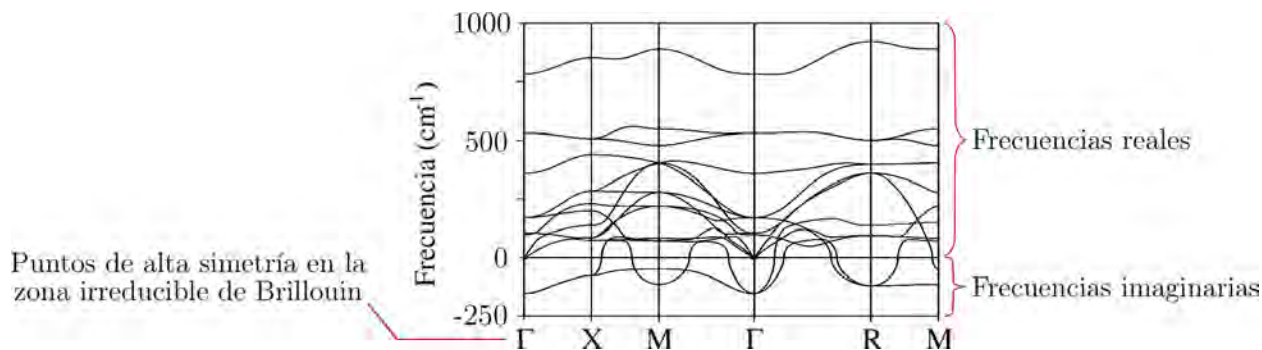


Figura 3.7: Elementos de las curvas de dispersión de fonones; dispersión de fonones del  $KNbO_3$  con simetría  $Pm\bar{3}m$ , obtenida de [22].

La interpretación de las frecuencias de vibración es diferente para los valores reales y los valores imaginarios. De acuerdo a la aproximación armónica, los fonones reales indican que la energía potencial de los iones incrementa para cualquier desplazamiento de su posición de equilibrio. Por ello, un espectro de dispersión de fonones sin frecuencias negativas se traduce en un sistema dinámicamente estable [21]. Por otro lado, las frecuencias imaginarias disminuyen la energía potencial del sistema. Este comportamiento sugiere correcciones de las posiciones atómicas, respecto a la estructura estudiada. De tal forma, un espectro con frecuencias negativas sugiere un cambio en la estructura [21].

En la Figura 3.8 se muestra un ejemplo de este comportamiento, para  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ . El espectro de dispersión correspondiente a la fase cúbica (Figura 3.8a) cuenta con frecuencias reales e imaginarias, por lo que se sugiere una distorsión de la estructura que disminuya su energía potencial. Por otro lado, el espectro correspondiente a la fase romboedral (Figura

3.8b) solamente presenta frecuencias reales, lo que indica que esta estructura pertenece al estado base. Ambas figuras fueron adaptadas de [23], donde el modelo computacional utilizado fue un sistema por planos (ver sección 2.3).

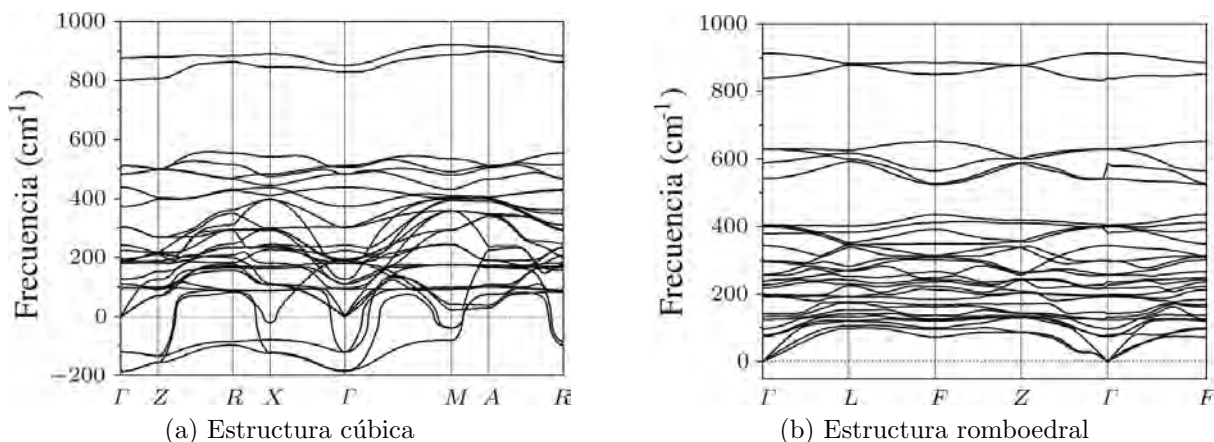


Figura 3.8: Curvas de dispersión de fonones del sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (adaptado de [23]).

### 3.3.3. Contribución de los modos inestables a la fase de baja simetría

Las *distorsiones* se definen como cualquier cambio en el cristal que altere su simetría. Estos cambios pueden deberse a la dirección de los dipolos magnéticos o al desplazamiento de los átomos, entre otros [37]. A las distorsiones que se distribuyen en todo el cristal (como las vibraciones de la red) se les conoce como *distorsiones globales* y pueden ser descompuestas en diferentes contribuciones, conocidas como distorsiones locales. Las *distorsiones locales* son desplazamientos de átomos individuales que se conocen como *modos* y que cumplen con propiedades específicas de simetría [37,38]. De tal forma, la relación entre la fase de alta simetría y sus fases distorsionadas puede ser completamente descrita por medio de los modos participantes y su amplitud.

En general, un modo representa el desplazamiento de los átomos respecto a la estructura original. Cada uno de ellos se identifica por una amplitud y por un conjunto de operaciones de simetría que relaciona a las fases participantes (la simetría de los modos corresponde a la fase de alta temperatura y se restringe de acuerdo a la fase distorsionada). Por lo tanto, los modos se denotan a partir de representaciones irreducibles (mejor conocidas en inglés como “irreps”) de las estructuras de alta simetría [38]. En el caso de los óxidos tipo perovskita, las simetrías posibles corresponden a las de los puntos  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$ , y algunos de los modos posibles son  $\Gamma_4^-$ ,  $X_5^+$ ,  $M_2^+$  y  $R_5^+$  [38].

Usualmente, los tipos de distorsiones se agrupan de acuerdo a los puntos de alta simetría. Esto es, las inestabilidades en  $\Gamma$  se relacionan con distorsiones ferroeléctricas, mientras que  $M$  y  $R$  con rotaciones de los octaedros [15]. En 1972, Glazer propuso una notación para

estas últimas, lo que dio lugar a 23 sistemas diferentes [39]. Sin embargo, Howard y Stokes disminuyeron esta cifra a 15 [40]. El resultado de esto, es la llamada *notación de Glazer*, la cual describe las rotaciones posibles de los octaedros, para las estructuras tipo perovskita. De forma complementaria, Stokes *et al.*, implementaron el desplazamiento del átomo del sitio B, lo que dio lugar a la *notación de Glazer modificada* [41].

### 3.3.4. Notación de Glazer modificada

Las distorsiones más comunes en las estructuras tipo perovskita pueden ser descritas, en su mayoría, por medio de la notación de Glazer modificada. Ésta consiste de tres coeficientes (uno para cada eje de la estructura) que representan la magnitud de la distorsión. Por ejemplo, la notación  $a a a$  indica que las distorsiones tienen la misma magnitud para cada eje. La notación  $a a c$  se diferencia porque la magnitud de la distorsión en uno de los ejes (el eje  $c$ ) es diferente a la los ejes  $a$  y  $b$  (cuya magnitud es igual). Finalmente, el caso  $a b c$  se escribe cuando la magnitud de las distorsiones es diferente para cada eje. El tipo de distorsión se denota por medio de subíndices y superíndices para cada uno de los coeficientes.

De acuerdo a la notación de Glazer, los superíndices se reservan a la rotación de los octaedros. Cada una de estas distorsiones tiene un eje de rotación paralelo a los ejes de la estructura, por lo que el primer coeficiente describe el movimiento de los átomos en el plano  $b - c$ , el segundo al movimiento en el plano  $a - c$  y el tercero al plano  $a - b$ . El tipo de rotación a lo largo de un mismo eje se describe por medio de los superíndices  $+$ ,  $-$  y  $0$ . Donde  $0$  indica la ausencia de rotación,  $+$  la rotación de octaedros contiguos en el mismo sentido, y  $-$  la rotación de los octaedros contiguos en sentidos contrarios. La Figura 3.9 muestra el comportamiento  $+$  y  $-$  para un eje arbitrario  $a$ .

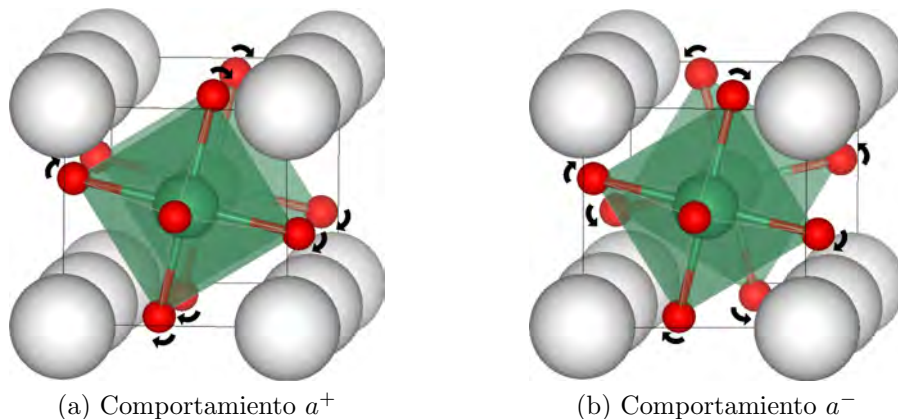


Figura 3.9: Rotación de los octaedros de acuerdo a la notación de Glazer.

La inclusión del desplazamiento del átomo del sitio  $B$  a la notación de Glazer se escribe por medio de los subíndices  $+$ ,  $-$  y  $0$ . Al igual que para las rotaciones,  $0$  indica el no desplazamiento. Sin embargo, para este caso, el símbolo  $+$  indica que el átomo del sitio  $B$  se



desplaza en la misma dirección del eje (seleccionado de acuerdo a la posición de los coeficientes), mientras el símbolo  $-$  indica el desplazamiento en dirección contraria. La Figura 3.10 muestra ambos comportamientos para un eje arbitrario  $a$ . En resumen, las distorsiones de los óxidos tipo perovskita se describen por medio de tres elementos: coeficientes, superíndices y subíndices (la ausencia de distorsiones describe la fase de alta simetría como  $a_0^0 a_0^0 a_0^0$ , de acuerdo a la notación de Glazer modificada).

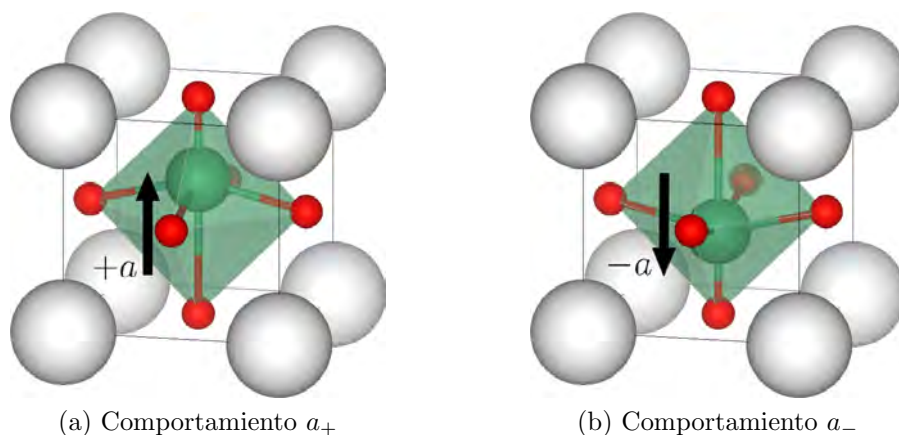


Figura 3.10: Desplazamiento del átomo del sitio  $B$  de acuerdo a la notación de Glazer, para un eje arbitrario  $a$ .

### 3.4. Teoría cuántica de los sólidos y la Teoría del Funcional de la Densidad

En la descripción de los sistemas cristalinos los átomos se modelan como esferas sólidas que conforman la materia. Sin embargo, históricamente, una mejor aproximación consideró al núcleo y a los electrones (descubiertos por Ernest Rutherford y Joseph Thomson, respectivamente) por medio de un modelo en el que estos últimos orbitaban al rededor del núcleo, estabilizados por fuerzas electrostáticas (similar a lo que sucede con el modelo planetario y la fuerza gravitacional) [42]. No obstante, este modelo no explicaba los resultados experimentales y era inconsistente con la teoría electromagnética, por lo cual se adoptaron nuevas teorías [42].

En 1913, conceptos emergentes como la cuantización de la energía en la solución al problema de la radiación de cuerpo negro (Planck, 1900), motivaron a Niels Bohr a diseñar un modelo en el que los electrones orbitaban el núcleo en estados discretos, y cuya transición se obtenía con valores específicos de emisión y absorción de energía [43]. Este modelo explicó los valores experimentales en los espectros de emisión para sistemas sencillos, como el átomo de hidrógeno. Sin embargo, no fue hasta el desarrollo de la mecánica cuántica que esta teoría pudo generalizarse a sistemas más complejos [43].

El surgimiento de nuevos conceptos, como la dualidad onda partícula (efecto Compton y relación de de Broglie), desencadenaron el desarrollo de la mecánica cuántica (por Heisenberg y Schrödinger en 1925 y 1926, respectivamente) [43]. Esta teoría adoptó un comportamiento ondulatorio de la materia, de acuerdo al formalismo de Schrödinger, y dio lugar a la ecuación  $\mathbb{H}\Psi = E\Psi$ , conocida comunmente como *ecuación de Schrödinger* (donde  $\mathbb{H}$  es el Hamiltoniano,  $E$  la solución a la ecuación de valores propios y  $\Psi$  una función de onda que describe al sistema, tal que  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  es la propabilidad de encontrar a la partícula correspondiente en la vecindad de  $\mathbf{r}$ , para un tiempo  $t$ ) [43]. Posterior a esto, la aplicación de la teoría cuántica se extendió a átomos multielectrónicos, moléculas y sólidos, lo que permitió una descripción más precisa de estos sistemas.

### 3.4.1. El problema de muchos cuerpos

A diferencia de los átomos hidrogenoides, sistemas complejos, como un sólido o una molécula, requieren de la interacción entre todos sus componentes, por lo que el Hamiltoniano para estos sistemas deben incluir los términos correspondientes. En general, el operador  $\mathbb{H}$  para un sistema con múltiples núcleos y electrones se escribe de la forma (Ec. 3.10):

$$\mathbb{H} = - \sum_I \frac{\hbar}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.10)$$

En donde los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones, y los siguientes a la interacción electrostática núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente. Comunmente, la Ecuación 3.10 se reduce con la consideración que, debido a su masa, la velocidad de los núcleos es mucho menor que la velocidad con la que viajan los electrones, de tal forma que: (1) se desprecia la contribución de los núcleos a la energía cinética del sistema, para la mayoría de los casos (a esto se le conoce como *aproximación Born-Oppenheimer*), y (2) la energía proveniente de la interacción núcleo-núcleo se iguala a una constante, conocida como *energía de Madelung* [27]. De tal manera, se reescribe la Ecuación 3.10 de la forma:

$$\mathbb{H} = - \sum_i \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.11)$$

A pesar de la reducción de términos, la solución a la ecuación de Schrödinger para un sistema complejo se dificulta debido a la dependencia de cada uno de los electrones con el movimiento de los demás (lo que se conoce como *correlación electrónica*), y a la *interacción de intercambio*, derivada del comportamiento fermiónico de los mismos (esto es, para una función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ , el intercambio de dos electrones con el mismo espín da lugar a la misma función de onda pero con signo contrario) [27]. Por esto, y para simplificar el problema, se introdujo el concepto de una partícula con propiedades similares a las del

electrón (cuasipartículas), pero cuyos fenómenos de correlación e intercambio son el resultado promedio del sistema (*aproximación del campo medio*).

### 3.4.1.1. Aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock

La conceptualización de los electrones como partículas no interactuantes dio lugar a un modelo para la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ , compuesto por estados independientes  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  para cada una de las cuasipartículas:

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.12)$$

A este modelo se le conoció por el nombre de *aproximación de Hartree* y marcó la primera solución al problema de muchos cuerpos (en la determinación de cada una de las funciones  $\phi_i$ , la interacción entre cuasipartículas implicaba el conocimiento de los demás orbitales, por lo que esta solución se apoyó de un algoritmo iterativo que utilizaba funciones de prueba  $\phi_P$  para aproximarlas a las funciones reales dentro de un factor de tolerancia, y del principio variacional<sup>8</sup>) [27].

Por otro lado, la introducción del espín, a la solución del problema de muchos cuerpos, se planteó con un nuevo modelo para la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ . En este, se introdujo el comportamiento fermiónico de los electrones por medio de una función antisimétrica, obtenida de acuerdo a la *determinante de Slater* (Ec. 3.13):

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

De esta forma, se recuperó la interacción de intercambio entre electrones (para las cuasipartículas) y se refinó la solución existente (este nuevo modelo tomó el nombre de *aproximación de Hartree-Fock*) [27]. Sin embargo, a pesar de los avances, la solución a sistemas multielectrónicos continuó representando un desafío debido a la dimensionalidad de la función  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ , por lo que finalmente se prefirió una teoría distinta: la teoría del funcional de la densidad [44].

---

<sup>8</sup>El principio variacional establece que, para un sistema cuántico, existe una sólo función de onda que describe el estado base del sistema, por lo que la energía asociada a cualquier otra función debe ser mayor a esta.

### 3.4.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Paralelo al desarrollo de la aproximación de Hartree, L. H. Thomas y E. Fermi propusieron un modelo basado en la densidad electrónica como principal variable (1927 y 1928, respectivamente) [42]. Este último, aunque limitado en la descripción de estados enlazados, planteó las bases para el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (TFD, mejor conocida como DFT por sus siglas en inglés), la cual, con el paso del tiempo, se convirtió en la herramienta predilecta para cálculos de estructura electrónica en el campo de la física de materia condensada [42].

Historicamente, la teoría del funcional de la densidad fue desarrollada por Hohenberg, Kohn y Sham, y presentada a la comunidad científica a través de dos artículos, en los años 1964 y 1965 [45, 46]. El concepto fundamental detrás de ésta fue la reescritura de la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  en términos de la densidad total de electrones,  $n(\mathbf{r})$  [27]. De tal forma que se disminuyó la dimensionalidad de la función únicamente a las tres dimensiones espaciales, en vez de las  $3 \times N$  necesarias para las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock (las 3 dimensiones espaciales para cada una de las funciones  $\phi_i$  de las cuasipartículas) [27, 44].

Formalmente, DFT requiere del planteamiento de la densidad electrónica,  $n(\mathbf{r})$ , como única variable. Ésta densidad, para una partícula, se escribe de la forma  $n(\mathbf{r}) = |\phi_i|^2$  y representa la probabilidad de encontrarla en todo el espacio [27]. De tal forma que, para todo el espacio y con partículas indistinguibles, esta expresión da lugar a la de la Ecuación 3.14, donde  $N$  es el número de partículas en cada orbital  $\phi_i$ :

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

La generalización de la densidad electrónica para la función total del sistema  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ , se escribe de la forma (Ec. 3.15):

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.15)$$

De manera similar a las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock, la densidad electrónica depende explícitamente de la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ . Sin embargo, una forma diferente de visualizar el problema es mediante la inversión de la dependencia de los términos; esto es, mediante la reconstrucción de la función de onda, a partir de la densidad electrónica.

La inversión en la dependencia de los términos, aunque intuitiva desde el modelo de Thomas-Fermi, fue demostrada por W. Kohn y P. Hohenberg por medio de 2 teoremas, conocidos como los *teoremas de Hohenberg-Kohn* [42, 44]:

- La energía del estado base,  $E$ , obtenida mediante la ecuación de Schrödinger, es un funcional<sup>9</sup> único de la densidad electrónica y por tanto puede escribirse de la forma  $E[n(\mathbf{r})]$ .
- La densidad electrónica para la cual la energía del funcional es mínima, es la densidad electrónica real y corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.

En otras palabras, el primer teorema implica que existe una relación uno-a-uno entre la función de onda y la densidad electrónica del estado base, de tal forma que es posible determinar las propiedades del sistema por medio de una función de tres dimensiones y no de las  $3 \times N$  necesarias para otras teorías [44]. El segundo teorema sugiere que, de conocer el funcional, el problema se reduce a encontrar la densidad electrónica para la cual la energía del sistema es mínima (una aplicación del principio variacional) [44].

De esta forma, la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano de la Ecuación 3.11, correspondiente al problema de muchos cuerpos, puede reescribirse como (Ec. 3.16):

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

En donde el primer término incluye la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón, y el segundo término, la interacción núcleo-electrón. En la reformulación del problema, los efectos de la interacción electrón-electrón (correlación e intercambio) continuaron representando una dificultad, por lo cual, en 1965, W. Kohn y L. Sham presentaron una propuesta para solucionarlo [42].

De manera similar a la aproximación Hartree-Fock, Kohn y Sham adoptaron la sustitución de los electrones por partículas no interactuantes (cuasipartículas), y describieron el comportamiento fermiónico de éstas por medio de la determinante de Slater [27, 42]. Así entonces, descompusieron el funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  de la Ecuación 3.16 en tres contribuciones:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_R[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

En donde los dos primeros términos  $T_R$  y  $V_H$  describen la energía cinética y la energía potencial (por medio de interacción coulombiana) de las partículas no interactuantes, y  $E_{XC}$  rescata la energía de las interacciones de intercambio-correlación.

---

<sup>9</sup>De manera similar a una función que convierte una variable en un sólo número, un *funcional* es un operador que toma una función y genera este resultado. Por ejemplo, para una función  $f(x) = x^2 + 1$ , un funcional  $F[f] = \int_{-1}^1 f(x)dx$  da lugar a un valor  $F[f] = \frac{8}{3}$  [44].

De tal manera, la ecuación de Schrödinger para el problema de muchos cuerpos, en términos de la teoría del funcional de la densidad, se reescribe de la forma (Ec. 3.18):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right] |\Psi(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\Psi(\mathbf{r})\rangle \quad (3.18)$$

O bien, agrupando los operadores de energía potencial en un solo potencial efectivo,  $V^{eff}$ , la ecuación de Schrödinger para cada una de las cuasipartículas, se escribe de la forma: Ec. 3.19 (conocida como la *ecuación de Kohn-Sham*) [27, 42, 44].

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (3.19)$$

En el marco de la teoría del funcional de la densidad, el problema de muchos cuerpos se traduce a la solución de la ecuación de Kohn-Sham para cada una de las funciones  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Y, al igual que en las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock, la dependencia de los términos se resuelve con la introducción de un proceso iterativo: (1) Se define una densidad electrónica de prueba  $n_P(\mathbf{r})$ ; (2) se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para encontrar las funciones  $\phi_i$  correspondientes a las cuasipartículas; (3) a partir de las funciones de onda del paso previo, se calcula la nueva densidad electrónica ( $n_{KS}(\mathbf{r})$ ) con las ecuaciones de Kohn-Sham; y, (4), se comparan las densidades  $n_P(\mathbf{r})$  y  $n_{KS}(\mathbf{r})$  (si son iguales, éstas corresponden a la densidad electrónica del estado base. Si son diferentes, se debe modificar la densidad de prueba y regresar al paso (2) del proceso) [44].

### 3.4.2.1. Funcional de intercambio-correlación

Dentro del potencial efectivo en la ecuación de Kohn-Sham, el término no definido es el potencial de intercambio-correlación. Éste, en términos del funcional de energía de intercambio-correlación,  $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ , se define como su derivada funcional respecto a la densidad electrónica,  $n(\mathbf{r})$ , de la forma (Ec 3.20) [44]:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.20)$$

Por lo cual, el término faltante en la ecuación de Kohn-Sham se reduce al funcional  $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ . De tal manera, y para la correcta descripción de los fenómenos provenientes de la interacción electrónica, se han propuesto diversos modelos que se aproximen al comportamiento real de los electrones, por ejemplo, por medio de un gas homogéneo [42]. Sin embargo, la generalización de DFT a diferentes sistemas requirió de aproximaciones más detalladas, por lo que surgieron la aproximación de densidad local y la aproximación de gradiente generalizado [42].

La primera de ellas, la *aproximación de densidad local* (LDA, por sus siglas en inglés), fue propuesta por W. Kohn y L. Sham en 1965, y es hoy día la aproximación más utilizada para la energía de intercambio-correlación [42]. En términos generales, esta aproximación consiste en el tratamiento de la densidad electrónica no-homogénea como homogénea para las posiciones  $\mathbf{r}$  (homogénea localmente), por lo que el funcional total toma la forma de la Ecuación 3.21:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

En donde  $\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]$  es el término de intercambio-correlación para un gas homogéneo en la posición  $\mathbf{r}$ . Por otro lado, la *aproximación de gradiente generalizado* (GGA, por sus siglas en inglés) parte de la idea de expandir la densidad electrónica en su gradiente y derivadas de orden mayor, para, de esta forma, considerar las variaciones de la densidad en la vecindad de  $\mathbf{r}$  (GGA es una aproximación semi-local) [42]:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]F_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \dots]d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

El funcional  $F_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \dots]$  de la ecuación anterior se utiliza como un factor de “refinamiento” para la energía de intercambio-correlación, respecto a LDA. Por lo tanto, a lo largo de los años se han desarrollado diferentes modelos, entre los cuales están: Perdew-Burke-Ernkzerhof (PBE) [47], PBE revisado para sólidos (PBEsol) [48], Perdew-Wang 91 (PW91) [49], y Wu-Cohen (WC) [50].

### 3.4.3. Implementación computacional de DFT

Con la excepción de la energía de intercambio-correlación, la teoría del funcional de la densidad reconstruye fielmente la solución al problema de muchos cuerpos, con la ventaja de que reduce las dimensiones del problema a las tres dimensiones espaciales (en vez de las  $3 \times N$  necesarias para las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock). Sin embargo, su implementación computacional requiere de parámetros finitos, para lo cual es necesario introducir conceptos como la energía de corte ( $E_{cut}$ ), la red de Monkhorst-Pack y los pseudopotenciales.

#### 3.4.3.1. Expansión de ondas planas

Una forma de modelar la interacción de los electrones con arreglos periódicos infinitos de pozos de potencial (potenciales atómicos para cristales ideales) es por medio de una función de onda  $\phi_j$  que responda adecuadamente a dicha periodicidad (es decir, que verifique el teorema de Bloch tal que  $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$  para el espacio recíproco). Para ello, se introduce el comportamiento de ondas planas a las soluciones de la ecuación de Schrödinger en presencia de un campo externo constante (dicho comportamiento puede aproximarse en los sitios intersticiales de un cristal, sin embargo, en la vecindad del núcleo, las soluciones deben adoptarse como una combinación lineal de ondas) [42]. De tal manera que la función

de onda de los electrones, como combinación lineal de ondas planas, se escribe de la forma (Ec. 3.23):

$$\phi_{j,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.23)$$

En donde  $\Omega$  describe el volumen de la celda unitaria y  $C_{j\mathbf{k}}$ , los coeficientes de la serie de Fourier correspondientes al cambio del espacio real al espacio recíproco. En esta expresión, los vectores  $\mathbf{k}$  describen la primera zona de Brillouin y  $\mathbf{G}$  a los que se extienden fuera de ella, por lo que para un cristal ideal, el vector  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$  se extiende infinitamente. Afortunadamente, en la práctica, los coeficientes  $C_{j\mathbf{k}}$  disminuyen conforme el incremento de la magnitud  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ , de tal forma que la expresión 3.23 puede delimitarse a un número finito de ondas significativas (Ec. 3.24) [42]:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.24)$$

El término  $E_{cut}$  se conoce como *energía de corte* y representa el máximo número de ondas (significativas) a considerar en la expansión de la Ecuación 3.23 [42]. Computacionalmente este parámetro se obtiene de evaluar la energía total del sistema para diferentes valores de  $E_{cut}$  y eligiendo el valor para el cual esta energía tiende a un valor constante (tal procedimiento recibe el nombre de *estudio de convergencia de la energía de corte* y conforma uno de los estudios previos que deben realizarse para la aplicación computacional de la teoría del funcional de la densidad a un sistema) [42].

### 3.4.3.2. Muestreo de la zona de Brillouin

De manera similar a la celda unitaria en el espacio real, la primera zona de Brillouin sirve para representar la totalidad del espacio recíproco en un pequeño volumen del mismo, el cual, a su vez, se reduce, aplicando el teorema de Bloch a la simetría del sistema, a una pequeña zona conocida como la zona irreducible de Brillouin (Sección 3.1.6.1). Para sólidos cristalinos, el problema de muchos cuerpos se reduce a la solución de la ecuación de Kohn-Sham en este volumen. A pesar de esta simplificación, la descripción de esta zona requiere de un número infinito de puntos en el espacio recíproco (llamados *puntos- $\mathbf{k}$* ), por lo que, computacionalmente, es conveniente aproximarlos a un número finito de ellos [42].

En 1976, H. Monkhorst y J. Pack propusieron un método para generalizar la aproximación de puntos- $\mathbf{k}$ , basado en la simetría de cada sistema [51]. Para ello, tomaron los vectores primitivos del espacio recíproco ( $\mathbf{k} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ ) y los seccionaron tal que  $n_i = (2r - k_i - 1)/2k_i$ , para  $r = 1, 2, \dots, k_i$ . De esta forma, delimitaron la cantidad de puntos- $\mathbf{k}$ , en la zona irreducible de Brillouin, a un número finito, y reservaron la solución a la ecuación de Kohn-Sham solamente a esos puntos (la red generada por los vectores seccionados se conoce como *red* o *malla de Monkhorst-Pack*) [42].



Al igual que la energía de corte en la expansión de ondas planas, la red de Monkhorst-Pack introduce un error en la descripción del sistema. Por lo tanto, es conveniente efectuar un *estudio de convergencia sobre puntos- $\mathbf{k}$*  para encontrar el máximo número de puntos significativos (esta información se obtiene de evaluar la energía total del sistema para diferentes mallas y de seleccionar el valor para el cual la energía se aproxima a un valor constante).

### 3.4.3.3. Pseudopotenciales

La expansión de ondas planas descrita anteriormente requiere de un comportamiento suave por parte de los potenciales atómicos, con el fin de mantener un número pequeño de ondas en el sistema; una aproximación comúnmente adoptada consiste únicamente en la contribución de los electrones de valencia (*aproximación de núcleo estático*) [42]. Estos potenciales atómicos modificados se conocen como *pseudopotenciales*, y su modelado se justifica en que los electrones de mayor cercanía al núcleo no participan en los enlaces químicos y, por ende, en la mayoría de las propiedades de los materiales [42].

#### 3.4.3.3.1. Aproximación por cristales virtuales

Aún con el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad, y las aproximaciones que permiten su implementación, los recursos computacionales necesarios para describir sistemas complejos continúa representando un reto para el estudio teórico de materiales. Un ejemplo es en el estudio de soluciones sólidas, en las que pequeños cambios de composición atómica pueden inducir grandes cambios en las propiedades del material [52]. Atendiendo a este problema, se han desarrollado aproximaciones que modifican los pseudopotenciales de los átomos en sitios compartidos, tales como la aproximación por cristales virtuales [52].

En general, la *aproximación por cristales virtuales* (VCA, por sus siglas en inglés) parte de la idea de interpolar el comportamiento de átomos que se encuentran en sitios compartidos en las soluciones sólidas, en un átomo virtual único (comúnmente llamado *pseudoátomo*). De tal forma que éste se contruye a apartir de la contribución de los pseudopotenciales originales involucrados; por ejemplo, para un pseudoátomo  $A_{1-x}B_x$ , el pseudopotencial correspondiente se escribe de la forma (Ec. 3.25):

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = (1 - x)V_A(\mathbf{r}) + xV_B(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

El uso de VCA disminuye los recursos computacionales necesarios para describir sistemas complejos como soluciones sólidas [53]. Sin embargo, su implementación ha dado lugar a diferentes tipos de resultados, en donde resaltan aquellos que reproducen valores experimentales (especialmente en sistemas que pueden ser estudiados a través del promedio de sus componentes) [24, 52].

## 4. Metodología y detalles computacionales

El presente trabajo muestra un estudio teórico de primeros principios (basado en la teoría del funcional de la densidad), de la solución sólida  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  modelada por dos métodos: VCA y RSS, y sus precursores  $KNbO_3$  y  $NaNbO_3$ . En éste, se describen las estructuras de alta simetría de los sistemas utilizados y las curvas de dispersión de fonones características de estas fases. Además, se describen las estructuras de los compuestos en fase monoclinica (fase reportada para el  $KNN$  a temperatura ambiente), y se obtiene la contribución de los modos inestables de la fase de alta temperatura a la fase de temperatura ambiente.

La implementación computacional de DFT fue realizada con el paquete ABINIT (Ref. [54]), por medio de la aproximación de ondas planas. Para esto, se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA), con el funcional Wu-Cohen (WC, Ref. [50]) y pseudo-potenciales creados con el paquete ONCVSP (Ref. [55]). El análisis de la simetría de las estructuras relajadas se efectuó a partir del paquete FINDSYM (Ref. [56]), y el cálculo de las curvas de dispersión de fonones con la teoría de perturbaciones en el marco de DFT (*DFPT*, por sus siglas en inglés. Ref. [57, 58]). La contribución de los modos inestables a la estructura de temperatura ambiente se obtuvo por medio de paquete AMPLIMODES (Ref. [38, 59]) y las figuras de las estructuras con VESTA (Ref. [60]).

El estudio se dividió en cinco etapas: (1) Se efectuaron los estudios de convergencia de la energía de corte y puntos- $\mathbf{k}$  para las cuatro estructuras de alta simetría:  $KN$ ,  $NN$ , RSS y VCA. (2) Con las energías de corte y mallas de Monkhorst-Pack seleccionadas, se realizó la optimización<sup>10</sup> estructural de los cuatro modelos en sus fases de alta simetría. (3) A partir de las estructuras obtenidas en la segunda etapa, se obtuvieron las curvas de dispersión de fonones y se identificaron las frecuencias imaginarias. (4) Se propusieron posiciones atómicas para representar la fase monoclinica en los cuatro modelos y se relajaron las estructuras para obtener esta simetría con las posiciones atómicas correctas. (5) Finalmente, se determinó la contribución de los modos inestables de las estructuras de alta simetría, a la estructuras de menor simetría. La Figura 4.1 resume los pasos descritos anteriormente.

---

<sup>10</sup>La optimización estructural se llevó a cabo, para los cuatro modelos en las fases de alta y baja simetría, con una tolerancia máxima de fuerzas interatómicas igual a  $1 \times 10^{-6}$  Ha  $a_0^{-1}$  (por motivos computacionales, la fase monoclinica del modelo VCA se optimizó con una tolerancia máxima de  $1 \times 10^{-4}$  Ha  $a_0^{-1}$ ).

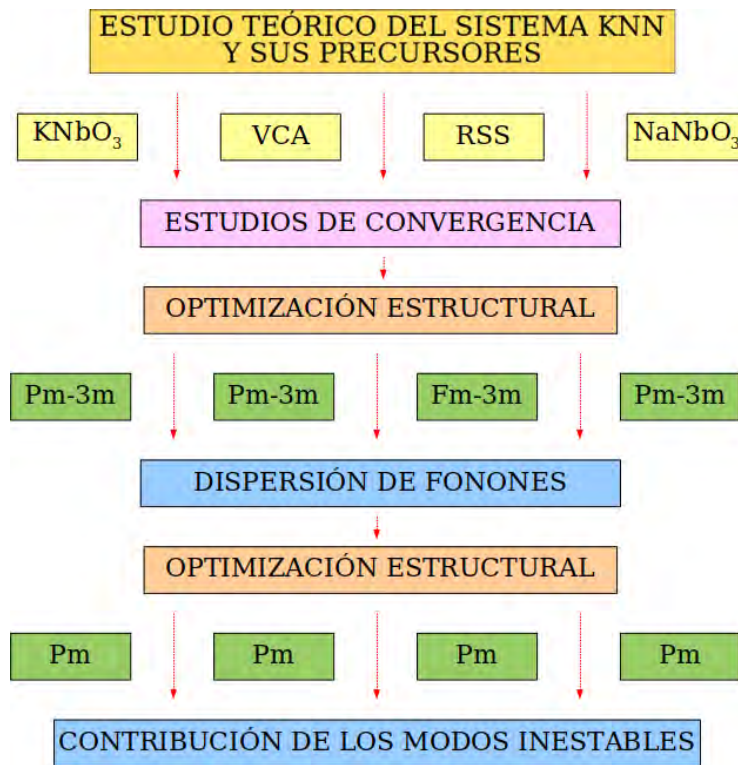


Figura 4.1: Metodología seguida para el desarrollo del presente trabajo.

## 5. Resultados

### 5.1. Estudios de convergencia

#### 5.1.1. Energía de corte

Los estudios de convergencia correspondientes a la energía de corte, para los cuatro modelos propuestos, se efectuaron en las estructuras de alta simetría (previo a la relajación estructural). Para ello, se plantearon diferentes valores de  $E_{cut}$  y se calculó la energía total, por fórmula unitaria, para cada uno de ellos. Como resultado, en la Figura 5.1 se muestran las curvas obtenidas de estos estudios.

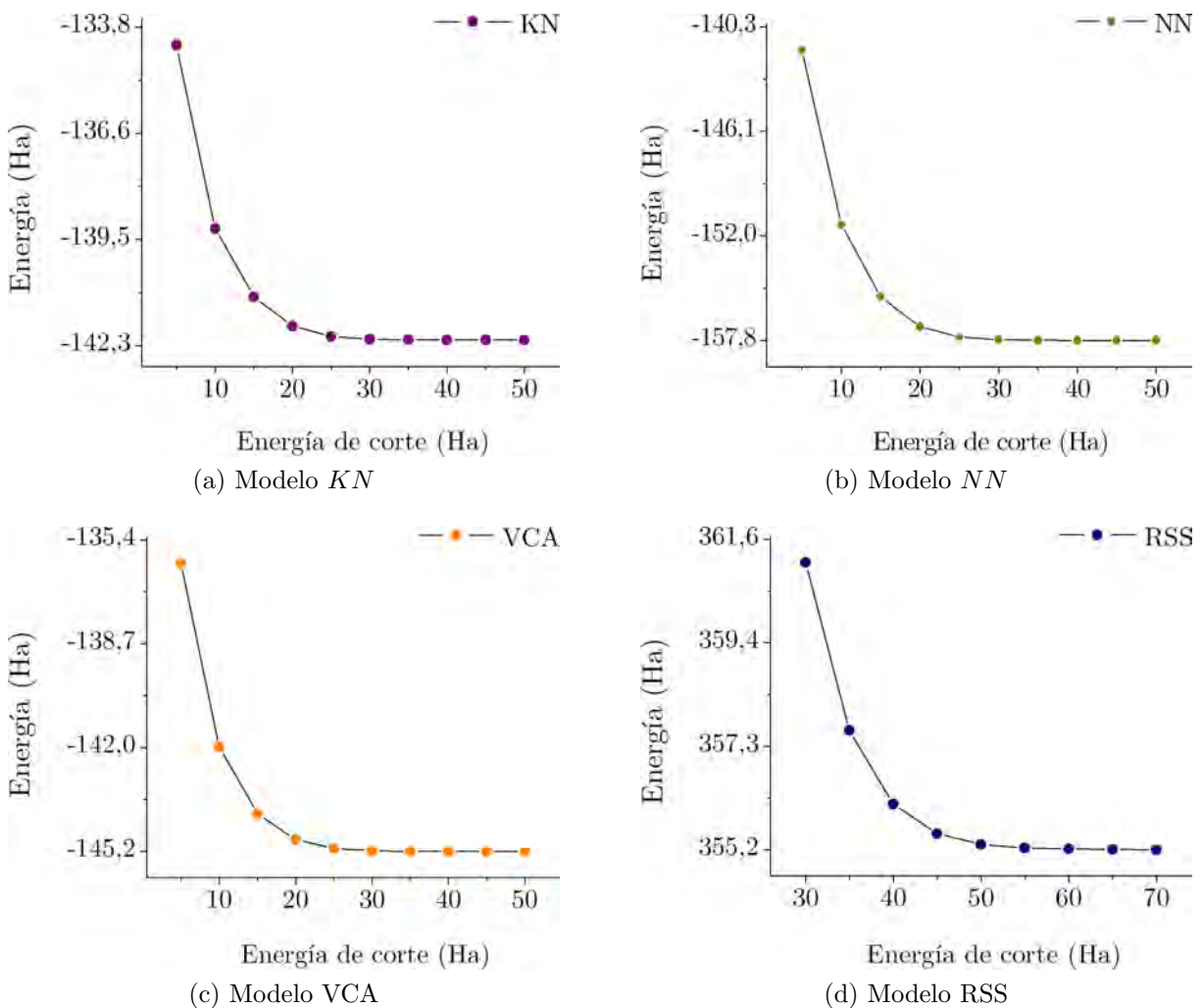


Figura 5.1: Estudios de convergencia de la energía de corte,  $E_{cut}$  (la energía en el eje de las ordenadas corresponde a la energía total por fórmula unitaria).

Por definición, la energía de corte se elige cuando es lo suficientemente alta para que la cantidad de ondas planas utilizadas acoten las variaciones de la energía total dentro de un intervalo de tolerancia definido (lo cual puede observarse como la aproximación de la energía total del sistema a un valor constante) [42]. De tal forma, a partir de las curvas de la Figura 5.1, se eligieron energías de 35 Ha para los modelos  $KN$ ,  $NN$  y  $VCA$ . En el caso particular del modelo  $RSS$ , a pesar de que la convergencia se aproximó a partir de  $E_{cut} \approx 55$  Ha, se eligió un valor igual a 35 Ha debido a limitaciones computacionales.

### 5.1.2. Malla de Monkhorcs-Pack

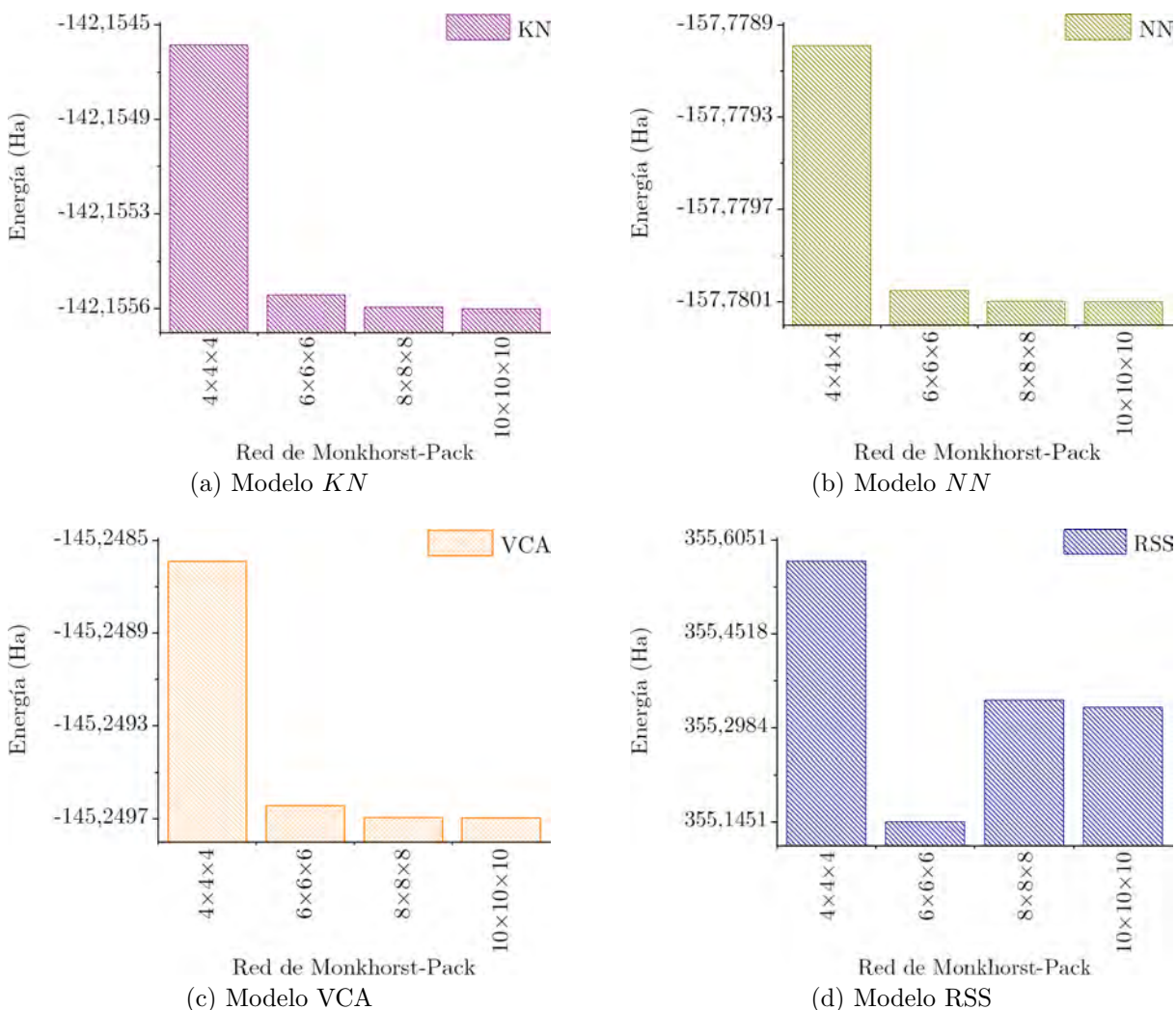


Figura 5.2: Estudios de convergencia de puntos- $k$  (la energía en el eje de las ordenadas corresponde a la energía total por fórmula unitaria).

Se plantearon diferentes mallas de Monkhorst-Pack para estudiar la convergencia de la energía total de los sistema respecto al número de puntos- $\mathbf{k}$ ; al igual que con la energía de corte, estos estudios se realizaron en las estructuras previas a su relajación estructural. Como resultado, se obtuvieron las gráficas mostradas en la Figura 5.2.

Con base en los resultados obtenidos, las mallas de Monkhorst-Pack utilizadas para el estudio de los modelos propuestos, escritas de la forma  $k_x \times k_y \times k_z$  (Sección 3.4.3.2), fueron de  $8 \times 8 \times 8$  para los modelos KN, NN y VCA. Mientras tanto, para el modelo RSS, se utilizó una malla “equivalente” de  $4 \times 4 \times 4$ <sup>11</sup> (ésta, aunque en principio no aproximó la energía total del sistema a un valor constante, la mantuvo por debajo del valor convergido en el estudio de la energía de corte, Fig. 5.2d).

## 5.2. Optimización estructural de la fase de alta simetría

La fase de alta temperatura para los precursores del  $KNN$  se caracteriza por una celda primitiva con simetría  $m\bar{3}m$ . Esta descripción se reduce, en términos de las redes de Bravais, a una red cúbica simple; con ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  iguales a  $90^\circ$  y parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  iguales entre sí. Ambos precursores se componen por una base de cinco átomos: uno de  $Nb$ , tres de  $O$  y uno de  $K$  o  $Na$ , según sea el caso. La Figura 5.3 muestra los átomos presentes en una celda unitaria de  $KN$  y de  $NN$ , para la fase de alta simetría. Debido a la diferencia entre los radios iónicos del  $K$  y del  $Na$ , para estructuras cristalinas (1.78 y 1.53 Å, respectivamente [61]), se esperaron parámetros de red superiores para el  $KNbO_3$  que para el  $NaNbO_3$ .

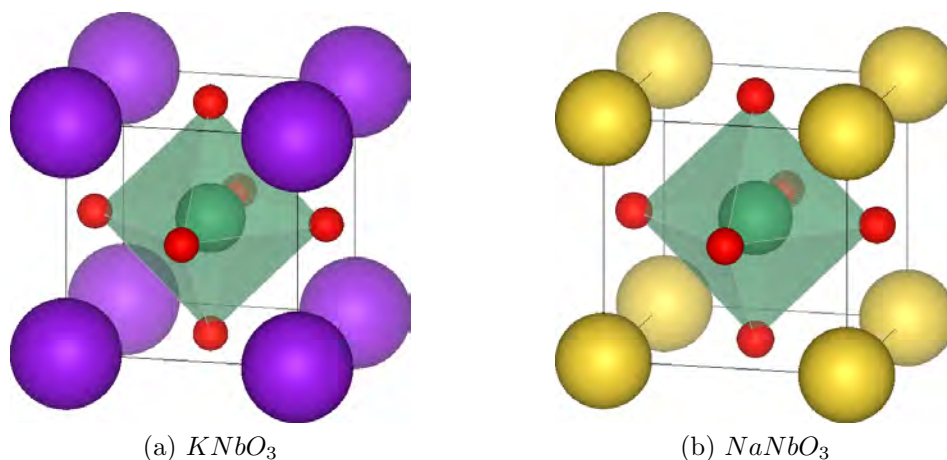


Figura 5.3: Celda unitaria del  $KN$  y  $NN$  en su fase de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$ ); ■  $K$ , ■  $Na$ , ■  $Nb$ , ■  $O$ .

<sup>11</sup>El modelo RSS se compone de una supercelda  $2 \times 2 \times 2$ , respecto a un modelo de cinco átomos, en el espacio real. En el espacio recíproco, esta multiplicidad se invierte, por lo que, para el muestreo de la primera zona de Brillouin, una malla M-K de  $4 \times 4 \times 4$ , para el modelo RSS, equivale a utilizar una de  $8 \times 8 \times 8$  para un modelo de cinco átomos

Los parámetros de red calculados para el  $KN$ , con red cúbica simple, fueron iguales a 3.9863 Å, valor que se encontró dentro del intervalo reportado en otros trabajos teóricos y experimentales (Tabla 5.1). Como referencia teórica de este valor, se ha observado que los parámetros de red calculados por medio de GGA son mayores que los calculados por LDA (3.95 Å para esta última aproximación, de acuerdo al trabajo de Voas *et al.* [24]) [8]. Y, respecto al valor experimental (aunque similar), la diferencia en las condiciones de medición imposibilitaron su comparación directa (el valor experimental fue medido a una temperatura de 697 K, mientras que el valor calculado fue modelado a 0 K).

$KNbO_3$	Teórico/ experimental	Aproximación	Parámetros de red (Å)	Error (%)
Valor calculado	DFT	GGA	3.9863	0.838
Machado <i>et al.</i> [8]	DFT	GGA	3.9916	0.706
Voas <i>et al.</i> [24]	DFT	LDA	3.95	1.741
Wan <i>et al.</i> [62]	DFT	GGA	4.016	0.099
Shirane <i>et al.</i> [63]	Exp. (697 K)	—	4.02	—

Tabla 5.1: Comparación entre los parámetros de red calculados y los reportados en la literatura, para  $KN$  con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (el porcentaje de error se calculó respecto al valor experimental).

Los parámetros de red calculados para el  $NN$  fueron iguales a 3.9452 Å. Al igual que en el  $KN$ , este valor se encontró entre los valores teóricos y experimentales reportados en la literatura (Tabla 5.2), y fue mayor al reportado por LDA [8]. Los parámetros de red para el  $NN$  fueron 0.0411 Å menores a los obtenidos para  $KN$ , como se sugirió de acuerdo a la diferencia entre los radios iónicos entre  $K$  y  $Na$ . Por otro lado, se calculó el factor de tolerancia,  $t$ , para ambos sistemas y se obtuvo  $t = 1.05$  y  $0.97$ , para  $KN$  y  $NN$ , respectivamente. Por lo tanto, se sugirió una presencia más significativa de las distorsiones ferroeléctricas en el  $KN$ , y de rotaciones octaedrales para el  $NN$ .

El sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  se estudió por dos métodos (RSS y VCA), ambos dentro de la aproximación de gradiente generalizado. De acuerdo a las redes de Bravais, el modelo VCA se describe como una red cúbica simple (formada por una base de cinco átomos: uno de  $Nb$ , tres de  $O$  y un pseudoátomo  $K - Na$ ), mientras que la estructura RSS como una red cúbica centrada en las caras (con una base de 40 átomos: cuatro de  $K$ , cuatro de  $Na$ , ocho de  $Nb$  y 24 de  $O$ ). Esta diferencia entre los modelos computacionales condujo a que los parámetros del modelo RSS fueran de aproximadamente el doble de magnitud que los parámetros para el modelo VCA. De tal forma, y con el fin de simplificar la comparación entre los modelos, se escriben los parámetros de red para 1/8 de la celda unitaria del modelo RSS (la Figura

5.10a muestra la celda preferida para el modelo RSS, mientras que la Figura 5.10b la celda unitaria del modelo VCA).

$NaNbO_3$	Teórico/ experimental	Aproximación	Parámetros de red [Å]	Error (%)
Valor calculado	DFT	GGA	3.9452	0.005
Machado <i>et al.</i> [8]	DFT	LDA	3.9184	0.674
Machado <i>et al.</i> [8]	DFT	GGA	3.9516	0.167
Darlington <i>et al.</i> [64]	Exp. (950 K)	—	3.945	—

Tabla 5.2: Comparación entre los parámetros de red calculados y los reportados en la literatura, para  $NN$  con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (el porcentaje de error se calculó respecto al valor experimental).

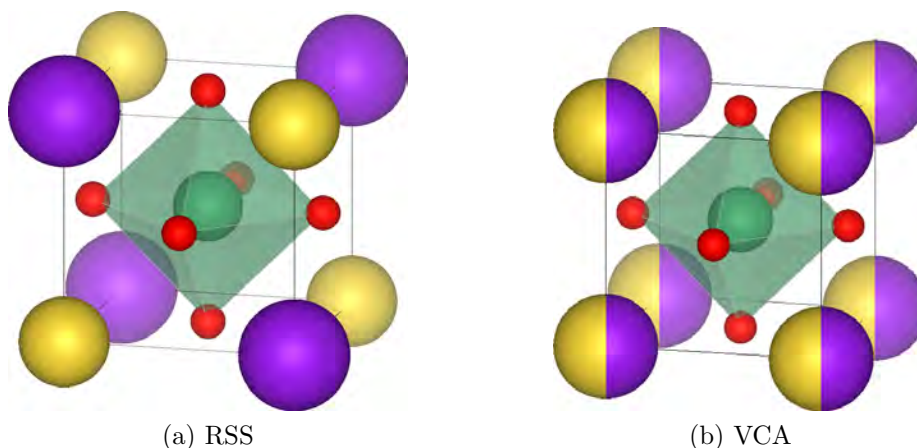


Figura 5.4: 1/8 de la celda unitaria del modelo RSS, y celda unitaria del modelo VCA; ■  $K$ , ■  $Na$ , ■  $Nb$ , ■  $O$

Los parámetros de red obtenidos para el modelo VCA fueron iguales a 3.9701 Å, mientras que los parámetros de la celda preferida para RSS tuvieron una magnitud de 3.9662 Å. Ambos valores se aproximaron a los calculados por Voas *et al.* y Zhou *et al.*, para los modelos SQS y por planos, respectivamente, de acuerdo a la aproximación de densidad local (Tabla 5.3) [23, 24].

### 5.3. Curvas de dispersión de fonones

Las curvas de dispersión de fonones para los sistemas precursores y los modelos RSS y VCA fueron obtenidas a partir de la teoría de perturbaciones en el marco de la teoría del funcional de la densidad. Como se introdujo en la sección 3.3.2, estas curvas se grafican de



$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	Teórico/ experimental	Aprox.	Método	Parámetros de red [Å]
Valor calculado	DFT	GGA	VCA	3.9701
Valor calculado	DFT	GGA	RSS	3.9662*
Voas <i>et al.</i> [24]	DFT	LDA	SQS	3.97*
Zhou <i>et al.</i> [23]	DFT	LDA	Planos	3.9689*

Tabla 5.3: Comparación entre los parámetros de red calculados y los reportados en la literatura, para  $KNN$  con sistema cristalino cúbico (\*Valor ajustado a una celda de cinco átomos).

acuerdo a los puntos de la zona irreducible de Brillouin:  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$ , y su valor en el eje de las ordenadas corresponde a las frecuencias naturales del sistema (reales e imaginarias). Con base en esto, en la presente sección se muestran las curvas calculadas para las fases de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$ ) de los precursores ( $KN$  y  $NN$ ) y los modelos RSS y VCA.

El sistema  $KN$  se compuso de tres tipos de átomos que oscilaron con diferentes frecuencias en el cristal. En la Figura 5.5 se muestra la curva de dispersión de fonones para este compuesto, en la cual se diferencian los átomos de acuerdo a un código de colores propuesto. En el espectro se destaca la presencia de frecuencias imaginarias en los puntos  $\Gamma$ ,  $X$  y  $M$ , en las que participan átomos de Oxígeno y Niobio. Por lo tanto, se sugirió la presencia de distorsiones ferroeléctricas (comúnmente asociadas a las inestabilidades en estos puntos) para fases de menor energía [15]. Es de destacar que este comportamiento concordó con el propuesto de acuerdo al factor de tolerancia ( $t = 1.05$ ).

El segundo precursor, el  $NN$ , al igual que el  $KN$ , se compuso de tres átomos distintos. Cada uno de ellos se indentificó en la curva de dispersión de fonones de la Figura 5.6, de acuerdo a un código de colores propuesto. Donde, en adición a los fonones imaginarios de los puntos  $\Gamma$  y  $X$ , se observaron inestabilidades en  $M$  y  $R$  (puntos asociados con rotaciones de los octaedros [15]) en las que participaron, principalmente, átomos de Oxígeno; por lo tanto, se propuso la existencia de rotaciones, para fases de menor energía. Este comportamiento para el  $NN$  se ajustó con el propuesto de acuerdo a su factor de tolerancia ( $t = 0.97$ ).

Por otro lado, la solución sólida de ambos precursores en proporción 1:1 da lugar al sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , donde la complejidad de la solución obliga a su estudio por medio del uso de nuevos modelos computacionales. De tal manera, se plantearon las estructuras RSS y VCA para su estudio. El espectro de dispersión de fonones para el sistema VCA se muestra en la Figura 5.7. En éste, se observaron inestabilidades en los puntos  $\Gamma$ ,  $X$  y  $M$ , asociados con distorsiones ferroeléctricas y rotaciones de los octaedros, respectivamente, para estructuras de menor simetría [15]. En cuanto al modelo RSS, la curva de dispersión de fonones se muestra

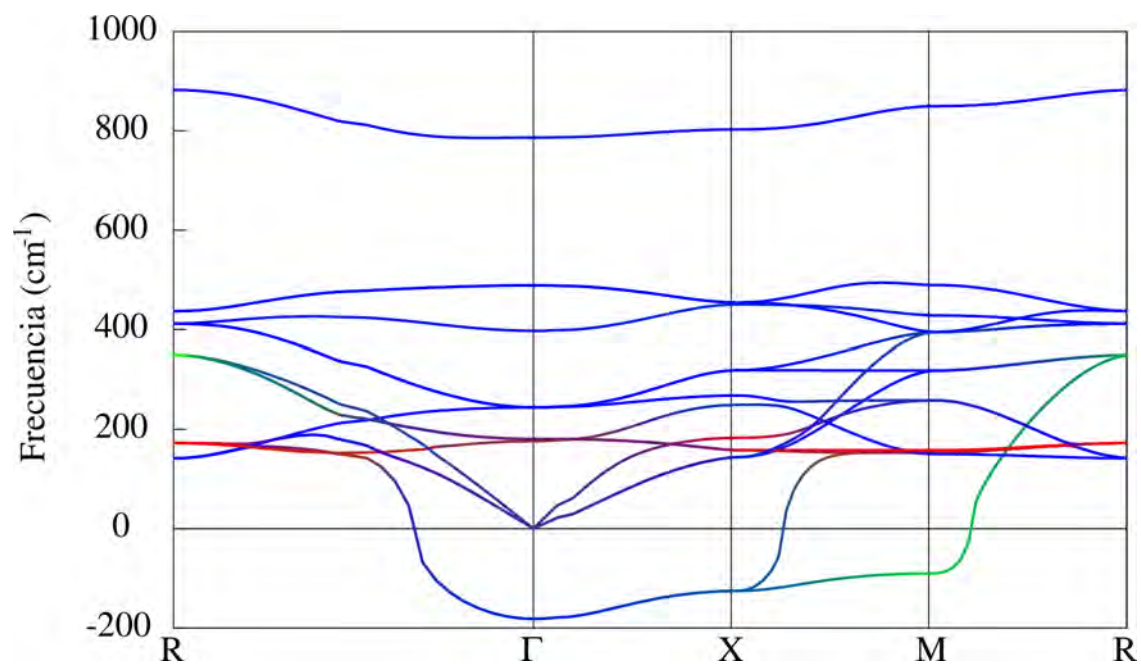


Figura 5.5: Curva de dispersión de fonones para el modelo  $KN$  en su fase de alta simetría. El código de colores diferencia los átomos:  $- K$ ,  $- Nb$  y  $- O$ .

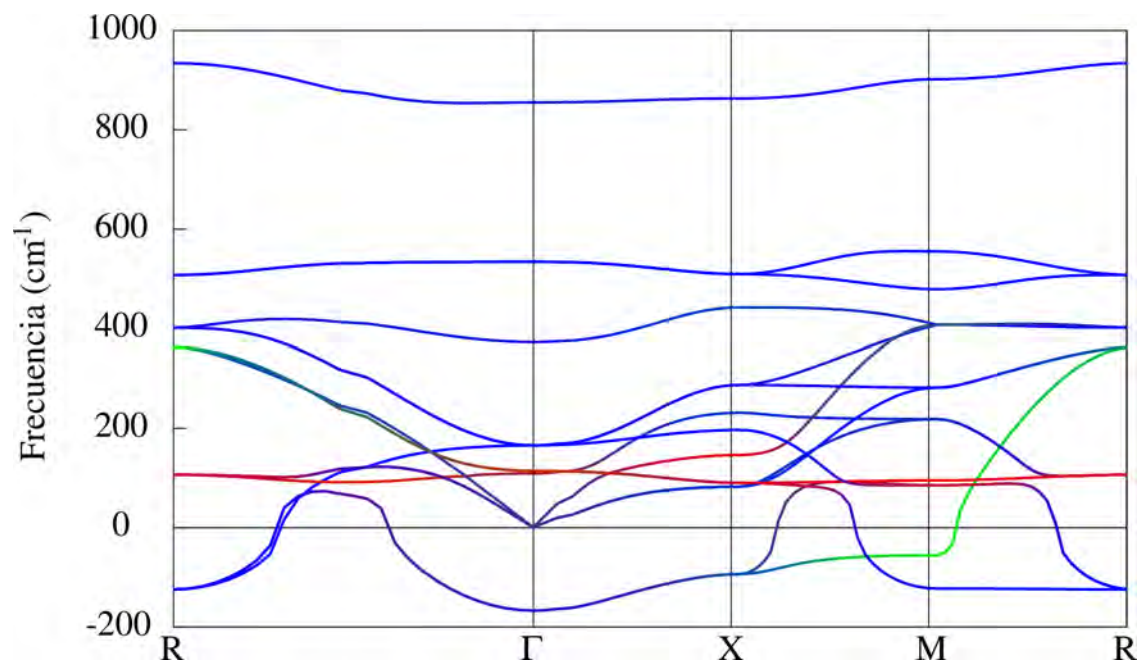


Figura 5.6: Curva de dispersión de fonones para el sistema  $NN$  en su fase de alta simetría. El código de colores diferencia los átomos:  $- Na$ ,  $- Nb$  y  $- O$ .

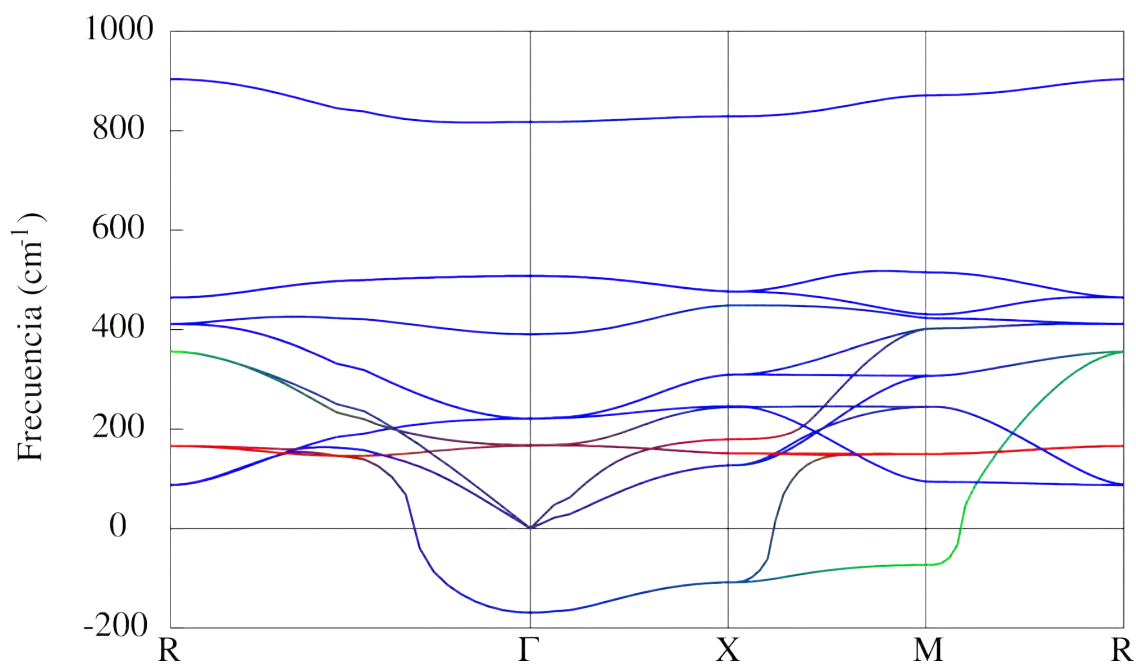


Figura 5.7: Curva de dispersión de fonones para el sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  en su fase de alta simetría, de acuerdo al modelo VCA. El código de colores diferencia los átomos: — Pseudoátomo  $K-Na$ , —  $Nb$  y —  $O$ .

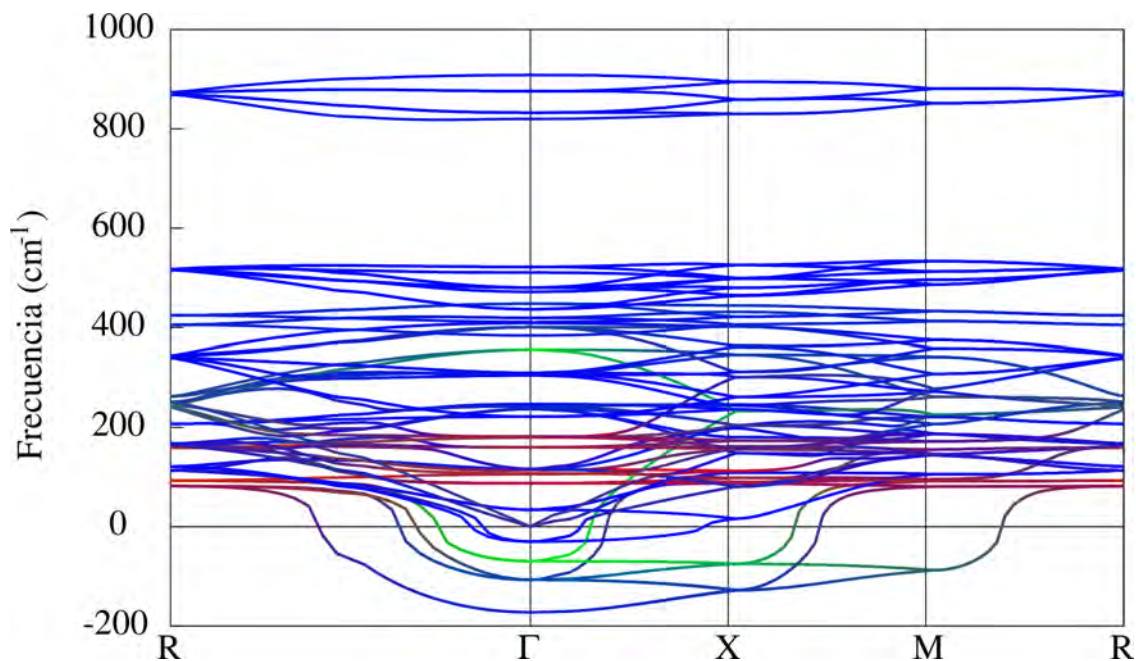


Figura 5.8: Curva de dispersión de fonones para el sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  en su fase de alta simetría, de acuerdo al modelo RSS. El código de colores diferencia los átomos: —  $Na$  y  $K$ , —  $Nb$  y —  $O$ .

en la Figura 5.8, donde, al igual que en el modelo VCA, se destacaron inestabilidades en  $\Gamma$ ,  $X$  y  $M$ .

Los modos inestables son de especial interés debido a la relación que guardan con las distorsiones estructurales. En el caso de los precursores, estos sistemas fueron reportados anteriormente por Yu y Krakauer ( $KNbO_3$ ), y Machado *et al* ( $NaNbO_3$ ) para la fase de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$ ) [8, 22]. De tal manera que los resultados obtenidos en el presente estudio se compararon con los reportados previamente y se encontró un comportamiento similar entre ellos.

En cuanto al  $KNN$ , las curvas de dispersión de fonones, para los modelos VCA y RSS, presentaron modos inestables en  $\Gamma$ ,  $X$  y  $M$ , con mayor similitud a la curva del  $KN$ . Entonces, con el fin de comparar el comportamiento de estos modelos con el de los precursores, en la Tabla 5.4 se agruparon las frecuencias mínimas obtenidas en los puntos de alta simetría. A partir de esto, se observó un comportamiento distinto para ambos modelos: mientras que las frecuencias obtenidas para el modelo VCA estuvieron acotadas por aquéllas de los precursores en los puntos  $\Gamma$ ,  $X$  y  $R$ , las obtenidas para el modelo RSS, sólo se acotaron en  $\Gamma$  y  $R$ . En la Figura 5.9 se compara, por medio de gráficas de barras para cada uno de los puntos de alta simetría, el comportamiento de los fonones calculados para los modelos VCA y RSS, respecto al de los precursores.

$Pm\bar{3}m$		Frecuencia más baja en el punto de alta simetría [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
Compuesto	Método / Ref.	$\Gamma$	$X$	$M$	$R$
$KNbO_3$	Valor calculado	-181.93	-125.40	-89.81	135.59
	Yu y Krakauer [22]	-150.12	-108.03	-101.26	146.81
$NaNbO_3$	Valor calculado	-158.47	-89.09	-110.01	-112.23
	Machado <i>et al.</i> [8]	-156.27	-85.96	-100.13	-100.93
$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	Valor calculado (RSS)	-172.45	-140.12	-135.27	80.40
	Valor calculado (VCA)	-169.59	-108.13	-73.05	87.33

Tabla 5.4: Frecuencias más bajas en los puntos de alta simetría para  $KN$ ,  $NN$  y  $KNN$  (valores calculados y reportados en la literatura).

La aproximación por cristales virtuales, aplicada a diferentes soluciones sólidas, ha dado lugar a diversos tipos de resultados: desde los que se aproximan cuantitativamente a las propiedades experimentales, hasta aquéllos sin significado físico [52]. A pesar de esto, se ha

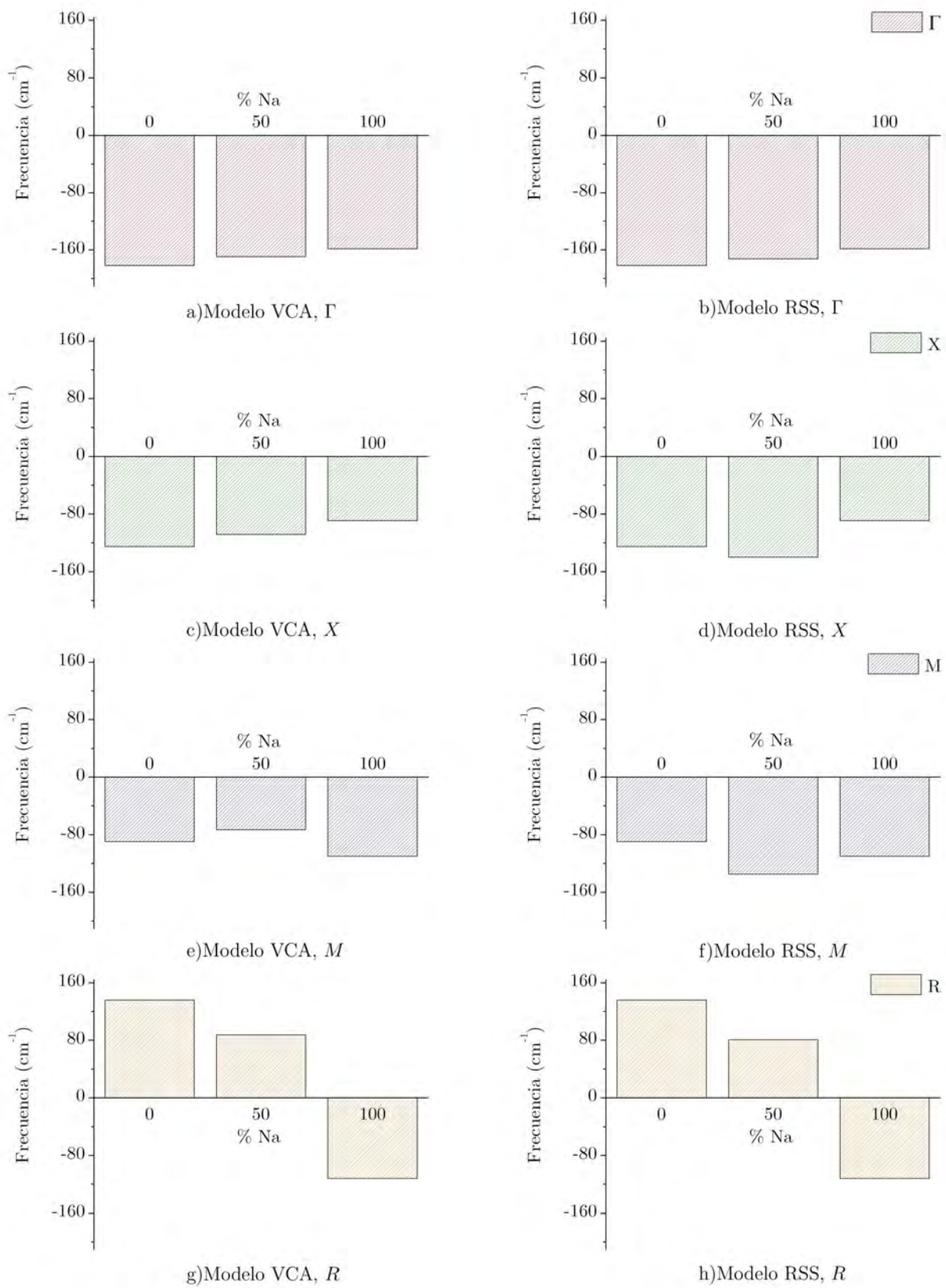


Figura 5.9: Comparación entre las frecuencias de menor magnitud para los modelos VCA y RSS en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$ , con las obtenidas para los sistemas KN y NN.

observado cierta fiabilidad para sistemas que pueden ser estudiados a través del promedio de sus componentes [24]. En el caso del  $KNN$ , éste muestra un incremento de sus propiedades respecto a las de sus precursores [9], por lo cual la diferencia en los fonones calculados se consideró como un indicio de que el modelo RSS es capaz de reproducir el comportamiento anómalo del material, mientras que el modelo VCA se restringe, en mayor medida, por el comportamiento de los precursores.

#### 5.4. Optimización estructural de la fase monoclinica, $Pm$

El modelo propuesto para la fase de baja simetría considera la existencia de posibles distorsiones en el sistema (como desplazamientos ferroeléctricos y rotaciones octaedrales del tipo  $a^-a^-a^-$ , entre otros), por lo que se utiliza una base de 40 átomos. De esta forma, la celda puede describir el cristal sin perder su periodicidad (la celda resultante tiene una multiplicidad de  $2 \times 2 \times 2$ , respecto a una base de cinco átomos; en donde la *multiplicidad* se refiere a la cantidad de celdas unitarias pre-distorsionadas que se requieren para generar una celda unitaria de baja simetría). La Figura 5.10 muestra estas estructuras para los modelos VCA y RSS, previos a la distorsión.

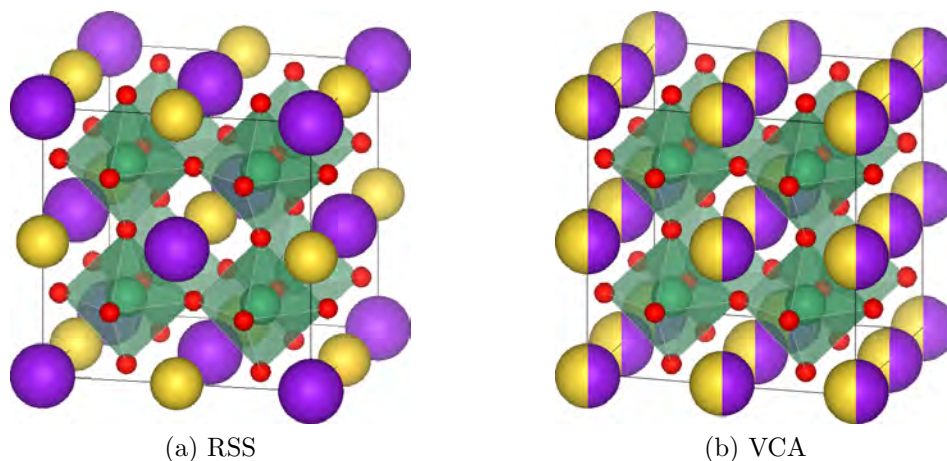


Figura 5.10: Celda unitaria de  $KNN$  para los modelos RSS y VCA en su fase de baja simetría, previo a su distorsión;  $\blacksquare$   $K$ ,  $\blacksquare$   $Na$ ,  $\blacksquare$   $Nb$ ,  $\blacksquare$   $O$ .

El sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  se describe por medio de una red monoclinica a temperatura ambiente. Esta red se caracteriza en que sus tres parámetros son desiguales entre sí ( $a \neq b \neq c$ ), y sólo uno de sus ángulos es diferente de  $90^\circ$ . En la Tabla 5.5 se agrupan estas características, calculadas para cada uno de los modelos propuestos (es de remarcar que el  $KNbO_3$ , a temperatura ambiente, presenta una red ortorrómbica, sin embargo, se optimizó como una estructura monoclinica para su comparación con el  $KNN$ ; esta fase inducida recibe el nombre de *fase virtual*) [38].

Compuesto (Fase monoclinica, $Pm$ )	Método	Ángulo $\beta$ [°]	Parámetros de red [Å]		
			$a$	$b$	$c$
$KNbO_3$	–	90.1706	8.0502	7.9244	8.0502
$NaNbO_3$	–	90.5782	7.8287	7.7567	7.8287
$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	RSS	90.3058	7.9947	7.8835	7.9926
	VCA	90.1513	7.9951	7.9010	7.9951

Tabla 5.5: Parámetros de red calculados para  $KNN$ , y sus precursores, en fase  $Pm$ .

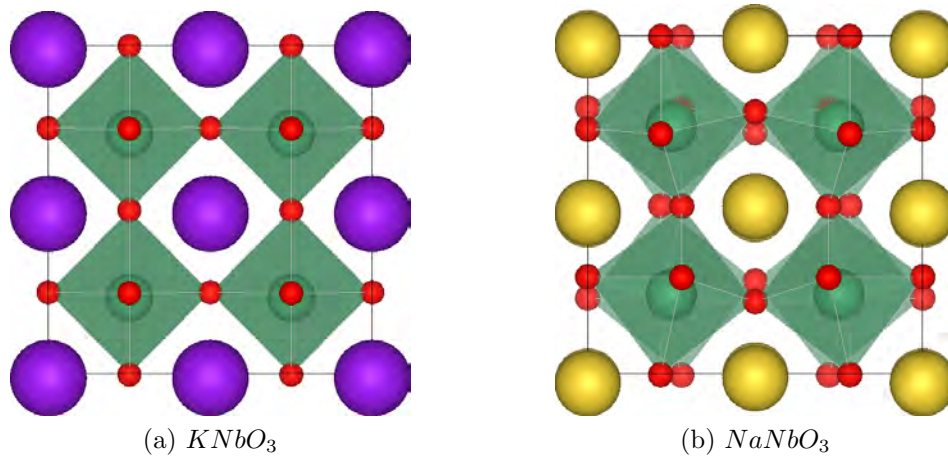


Figura 5.11: Celda unitaria de los modelos  $KN$  y  $NN$ , en su fase monoclinica, proyectada en el plano  $b - c$ .

Las posiciones atómicas calculadas para los precursores, en fase monoclinica, se caracterizaron por diferentes arreglos: el  $KN$ , principalmente por distorsiones ferroeléctricas mientras que el  $NN$  por rotaciones octaedrales (La Figura 5.12 muestra ambas estructuras proyectadas en el plano  $b - c$ ). Estas observaciones se ajustaron a lo sugerido de acuerdo al factor de tolerancia y a los espectros de dispersión de fonones. Además, ambos modelos coincidieron con los reportados en la literatura por Yu y Krakauer, y Machado *et al.*, para el  $KNbO_3$  (en fase ortorrómbica) y  $NaNbO_3$ , respectivamente.

La estructura del  $KNN$  con simetría  $Pm$  fue diferente de acuerdo al modelo utilizado: El modelo VCA fue dominado por distorsiones ferroeléctricas, mientras que el modelo RSS presentó ligeras rotaciones de los octaedros en adición a los desplazamientos de  $Na$  y  $Nb$  (la Figura 5.12 muestra la proyección de ambas estructuras en el plano  $b - c$ ). Esta diferencia entre los modelos es de gran importancia de acuerdo a observaciones recientes, donde se proponen las rotaciones octaedrales como principal mecanismo en el incremento de las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del sistema [65]. Por tal motivo, se sugiere el

modelo RSS para describir la competencia de los modos vibracionales en el  $KNN$ ; puesto que su comportamiento podría explicar las propiedades observadas experimentalmente (sin embargo, se requieren de estudios más detallados).

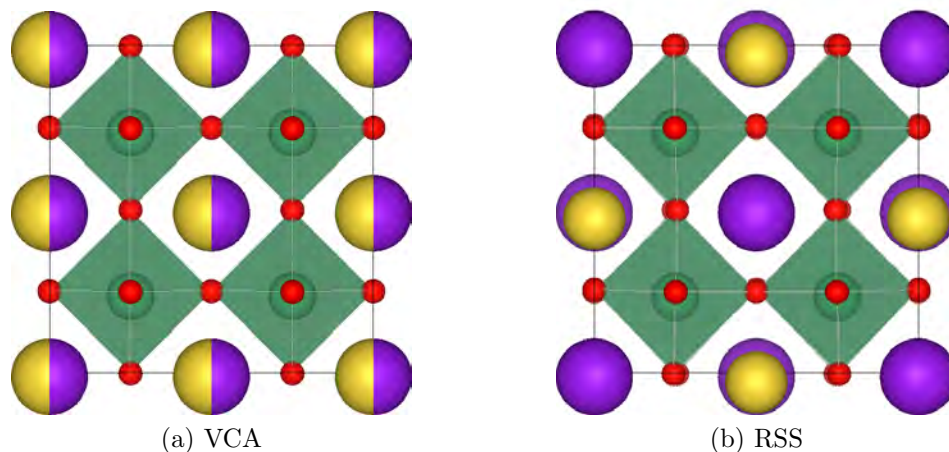


Figura 5.12: Celda unitaria de los modelos VCA y RSS, en su fase monoclinica, proyectada en el plano  $b - c$ .

Debido a la importancia de las rotaciones en el incremento de las propiedades del  $KNN$ , se obtuvieron los ángulos de rotación para el modelo RSS. La fase monoclinica es una combinación de distintas distorsiones, por lo cual, los átomos de  $O$  no se desplazan uniformemente al rededor de un eje y cada uno crea ángulos distintos (ver Figura 5.13). En la Tabla 5.6 se muestra el ángulo promedio encontrado, junto con los valores reportados por Levin *et al.*, para la solución  $K_{1-x}Na_xNbO_3$ , a diferentes valores de  $x$  (los valores utilizados corresponden a la rotación sobre un eje, para octaedros rodeados por cuatro átomos de  $Na$  y cuatro de  $K$ ).

	$x$	Referencia	Ángulo [°]
$K_{1-x}Na_xNbO_3$	0.47	Levin <i>et al.</i> [65]	1.15
	0.50	Valor calculado*	0.78
	0.53	Levin <i>et al.</i> [65]	1.33
	0.58	Levin <i>et al.</i> [65]	1.47

Tabla 5.6: Ángulo de rotación del octaedro  $NbO_6$  al rededor del eje  $a$ , para  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  con diferentes concentraciones de  $Na$ . \*Valor promedio calculado (ver Figura 5.13). Los ángulos reportados por Levin *et al.* corresponden a un valor promedio para un modelo de  $\sim 70,000$  átomos obtenido por el método *reverse Monte Carlo*.



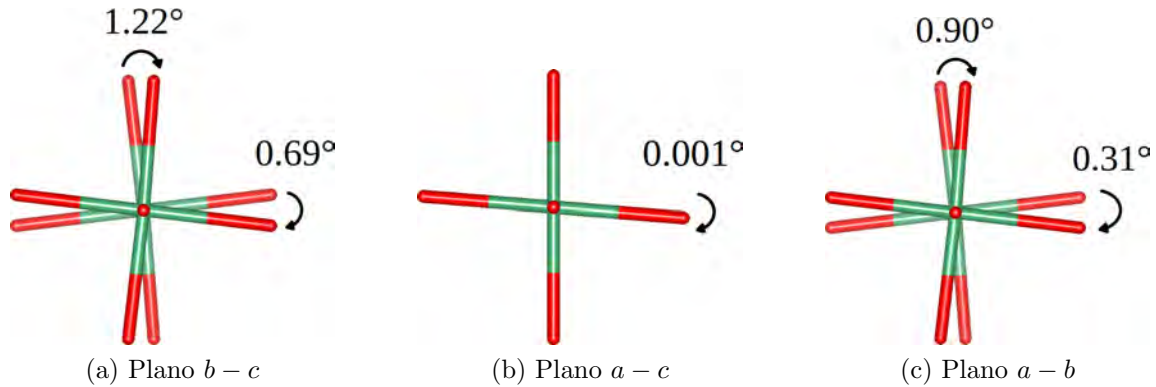


Figura 5.13: Ángulos de rotación de cada uno de los oxígenos en los diferentes planos de la estructura  $Pm$  del modelo RSS; perpendicular al plano  $a - c$ , el octaedro sólo se deformó, por lo que este ángulo se excluyó del promedio.

## 5.5. Contribución de los modos inestables a la fase $Pm$

La descomposición de la fase monoclinica ( $Pm$ ) en sus diferentes distorsiones, inducidas por los fonones imaginarios, respecto a la fase de alta simetría, se obtuvo por medio del paquete *AMPLIMODES* [38, 59]. Los modos obtenidos se identificaron de acuerdo a los puntos  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$  (con origen en el sitio A de la estructura tipo perovskita), y la simetría obtenida para cada distorsión, por la notación de Glazer modificada. Además del tipo de distorsión, y su relación con la notación de los modos, se obtuvo su amplitud respecto a la fase de alta simetría.

La fase de alta simetría del  $KN$ , de acuerdo a su curva de dispersión de fonones (Fig. 5.5), presentó inestabilidades en  $\Gamma$  y  $X$ , asociadas con distorsiones ferroeléctricas en fases de menor simetría. Este comportamiento fue verificado, para la fase  $Pm$ , por medio de la condensación de los fonones imaginarios, lo que dio lugar a dos modos inestables, con diferente amplitud:  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$  (Tabla 5.7). Ambos, pertenecientes a distorsiones ferroeléctricas, dieron lugar a la fase  $Pm$  del sistema  $KNbO_3$  (en la Figura 5.14 se muestra la contribución del modo inestable  $\Gamma_4^-$  a la estructura  $Pm$ , partiendo de la estructura de alta simetría, para el modelo  $KN$ ).

$KNbO_3$			
Modo Inestable	Tipo de Distorsión	Notación	Amplitud [ $\text{\AA}$ ]
$\Gamma_4^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.4632
$\Gamma_5^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.0494

Tabla 5.7: Distorsiones de la fase  $Pm\bar{3}m$  a  $Pm$ , para  $KNbO_3$ .

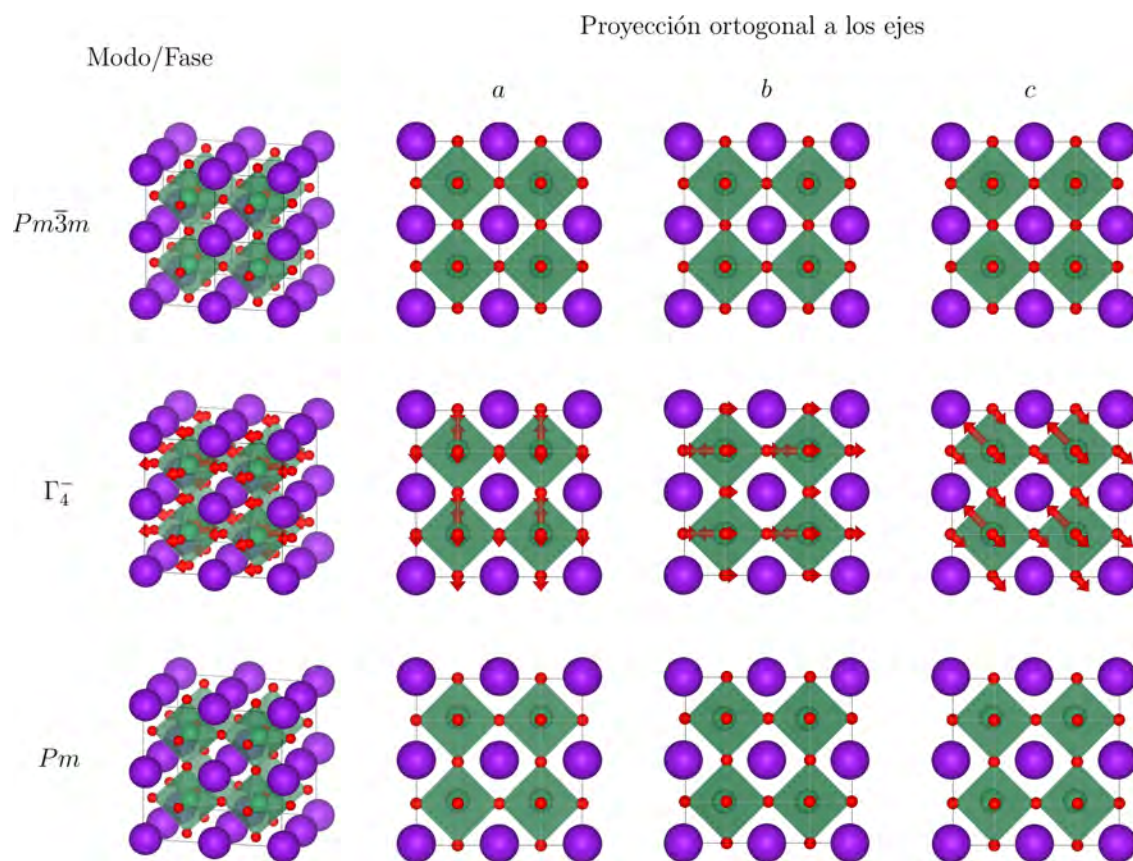


Figura 5.14: Contribución del modo inestable  $\Gamma_4^-$  a la estructura  $Pm$ , partiendo de la fase de alta simetría, para el modelo KN.

En el caso del  $NN$ , además de las inestabilidades ferroeléctricas encontradas en  $\Gamma$  y  $X$ , se observaron frecuencias imaginarias en  $M$  y  $R$ , asociadas a las rotaciones de los octaedros [15]. De tal forma, la descomposición de los modos inestables de esta estructura dio lugar a un sistema más complejo que el del  $KN$  (Tabla 5.8). En éste, las distorsiones predominantes fueron las rotaciones octaédricas (modos  $M_2^+$  y  $R_5^-$  con amplitudes de 0.8419 y 0.9837 Å, respectivamente), lo que se ajustó con el trabado reportado por Machado *et al.*, en el que se muestran los modos rotacionales como las distorsiones primarias para el  $NN$ , de acuerdo a su perfil energético (la Figura 5.15 muestra la proyección, en los diferentes planos, de las estructuras  $Pm\bar{3}m$  y  $Pm$ , junto a las distorsiones de mayor amplitud).

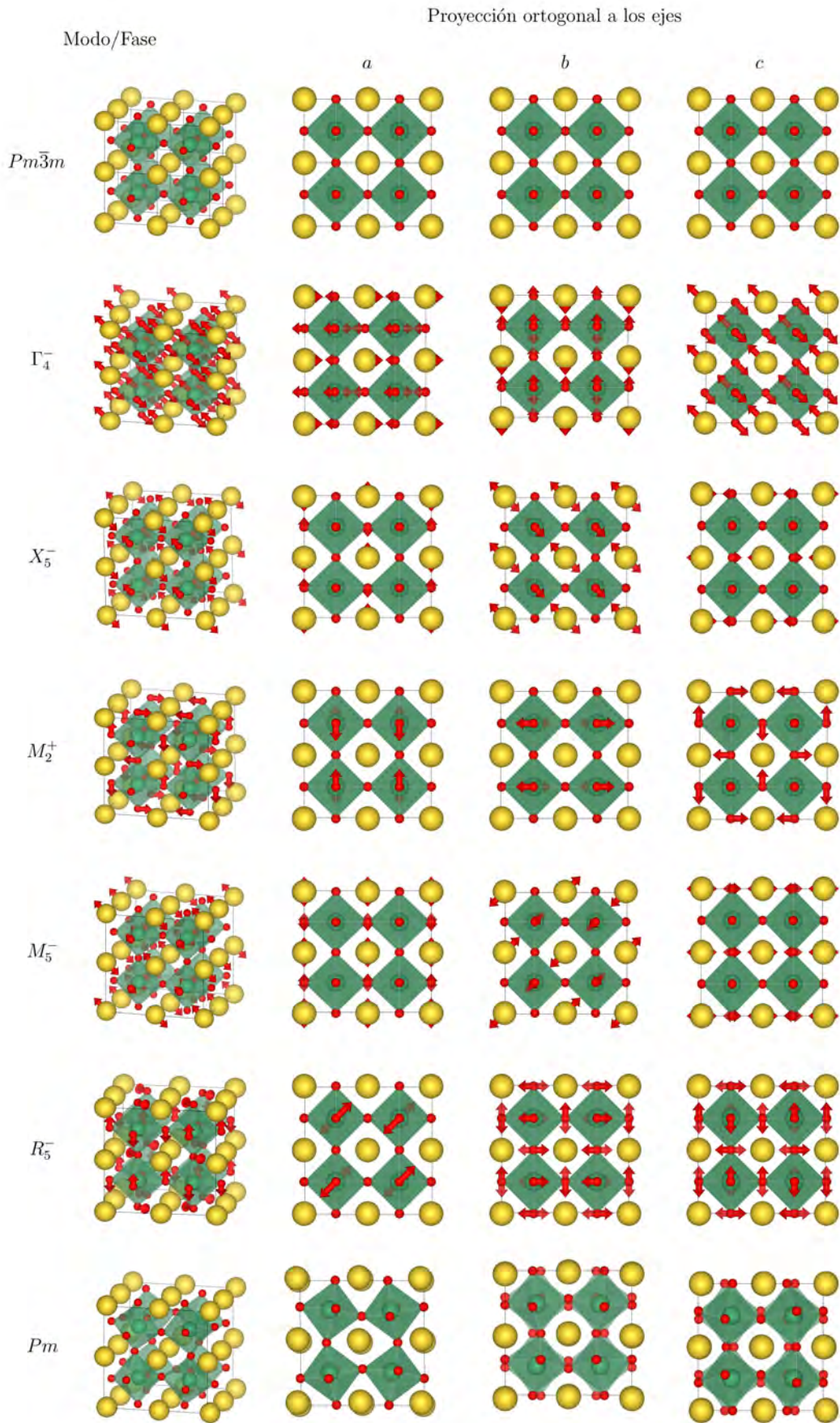


Figura 5.15: Contribución de los modos inestables, de mayor amplitud, a la estructura  $Pm$ , partiendo de la fase de alta simetría, para el modelo NN.

***NaNbO<sub>3</sub>***

Modo Inestable	Tipo de Distorsión	Notación	Amplitud [Å]
$\Gamma_4^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.3685
$\Gamma_5^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.0442
$X_1^+$	–	–	0.0198
$X_5^-$	Rotación	$a_0^+ b_0^- c_0^-$	0.2255
$M_2^+$	Rotación	$a_0^0 a_0^0 c_0^+$	0.8419
$M_3^+$	Rotación	$a_0^0 a_0^0 c_0^+$	0.0188
$M_5^-$	–	–	0.1038
$R_4^-$	Rotación	$a_0^0 b_0^- c_0^-$	0.0146
$R_5^-$	Rotación	$a_0^0 b_0^- c_0^-$	0.9836

Tabla 5.8: Distorsiones de la fase  $Pm\bar{3}m$  a  $Pm$ , para  $NaNbO_3$  (Los modos  $X_1^+$  y  $M_5^-$  caracterizan una distorsión tipo ferroeléctrica en diferentes direcciones de la estructura. Estas distorsiones no generan polarización espontánea, por lo que se excluyen de la notación de Glazer modificada).

Muy similar al  $KN$ , el espectro de dispersión de fonones del modelo VCA presentó inestabilidades asociadas a distorsiones ferroeléctricas, y su estructura  $Pm$  no contó con rotaciones de los octaedros (diferente al modelo RSS). Tal comportamiento fue verificado en la descomposición de los modos inestables de la estructura por la única presencia significativa del modo  $\Gamma_4^-$  (Tabla 5.9), cuyos desplazamientos asociados fueron los de Niobio y Oxígeno en direcciones contrarias (lo que da lugar a la polarización espontánea de la estructura, Figura 5.16).

***K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>*** (VCA)

Modo Inestable	Tipo de Distorsión	Notación	Amplitud [Å]
$\Gamma_4^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.3071
$\Gamma_5^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.0312

Tabla 5.9: Distorsiones de la fase  $Pm\bar{3}m$  a  $Pm$ , para el modelo VCA (se excluyeron aquellas con amplitud menor a 0.01 Å, como  $M_2^+$ ,  $X_5^-$ , etc.).

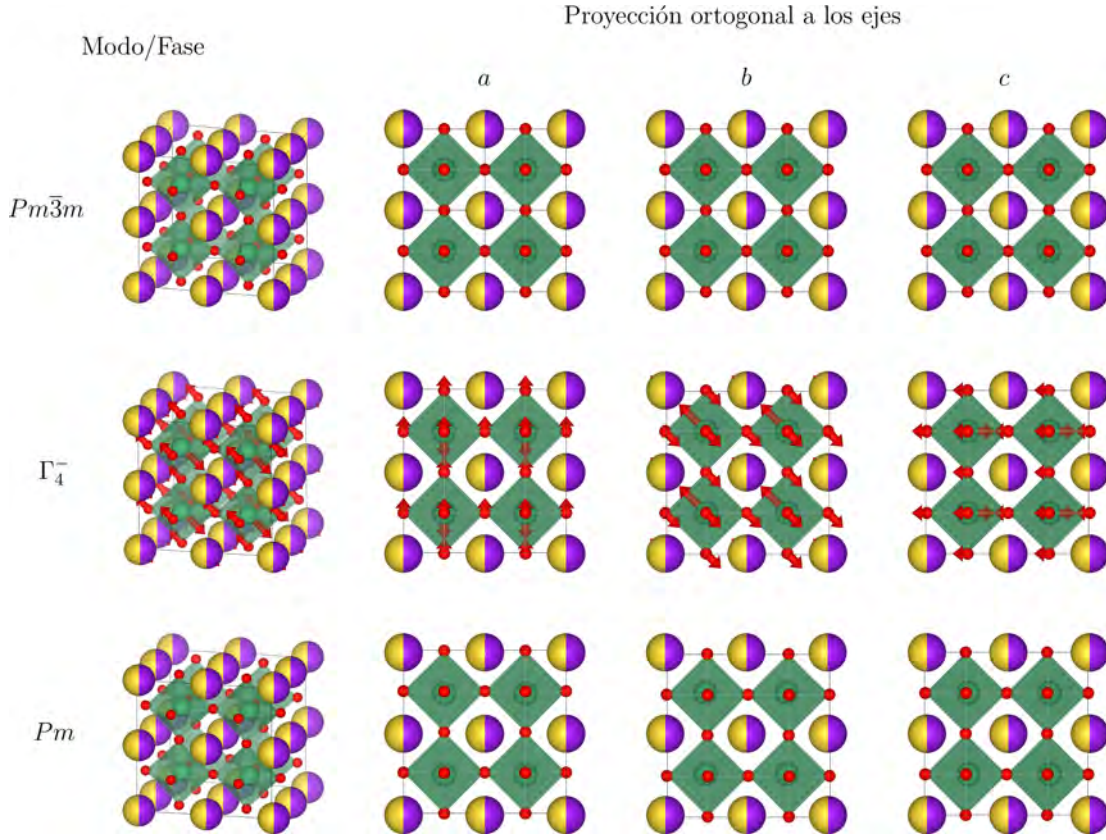


Figura 5.16: Contribución del modo inestable  $\Gamma_4^-$  a la estructura  $Pm$ , partiendo de la fase de alta simetría, para el modelo VCA.

La descomposición del modelo RSS en sus modos inestables mostró la presencia de distorsiones significativas asociadas únicamente a  $\Gamma$  (Tabla 5.10). Éstas se observaron como desplazamientos ferroeléctricos para  $\Gamma_4^-$  y como rotaciones octaédricas para el modo  $\Gamma_5^-$  (el comportamiento rotacional en  $\Gamma$  fue atribuido a la zona irreducible de Brillouin de la fase de alta simetría,  $Fm\bar{3}m$ ; en general, su tamaño es menor que la obtenida para una estructura  $Pm\bar{3}m$ , por lo que los puntos  $X$  y  $M$  se proyectan en  $\Gamma$  o  $R$  tras su desdoblamiento en el espacio recíproco). En la Figura 5.17 se muestran los desplazamientos atómicos asociados a los modos  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$  de la estructura.

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (RSS)			
Modo Inestable	Tipo de Distorsión	Notación	Amplitud [ $\text{\AA}$ ]
$\Gamma_4^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.4504
$\Gamma_5^-$	Rotación	$a_0^- b_0^- c_0^0$	0.1178

Tabla 5.10: Distorsiones de la fase  $Fm\bar{3}m$  a  $Pm$ , para el modelo RSS (se excluyeron aquellas con amplitud menor a  $0.01 \text{ \AA}$ , como  $\Gamma_5^+$ ,  $X_5^-$ , etc.).

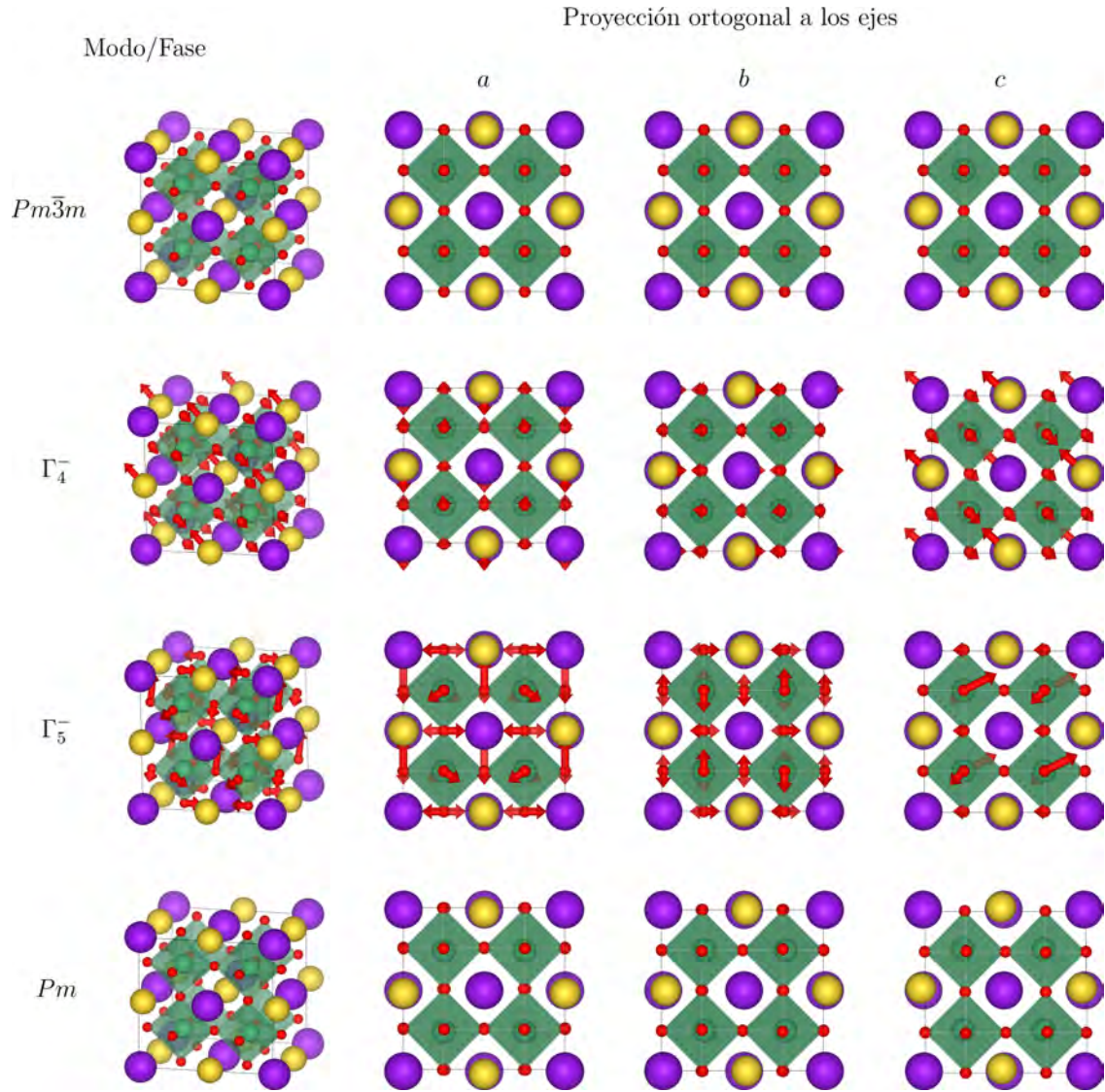


Figura 5.17: Contribución de los modos inestables  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$  a la estructura  $Pm$ , partiendo de la fase de alta simetría, para el modelo RSS.

La estructura del sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , y el comportamiento de sus modos inestables, fue diferente de acuerdo al modelo utilizado; para VCA, los modos inestables significativos,  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$ , presentaron comportamiento ferroeléctrico, mientras que para RSS, el modo  $\Gamma_5^-$  fue asociado con rotaciones octaedrales. Así entonces, se planteó la descomposición de la estructura experimental en sus modos inestables, para observar la contribución (experimental) de los precursores a la estructura  $Pm$  del sistema  $KNN$  (para esto, a falta de información experimental de la estructura del compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , se utilizó la composición más cercana:  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ , [66]). En la Tabla 5.11 se muestran los modos inestables encontrados, así como la distorsión asociadas a cada uno de ellos y su amplitud; se excluyen los modos  $X_3^-$ ,  $M_1^+$ ,  $M_3^-$  ya que no se encontraron en los precursores (su amplitud fue de 0.0395,

0.3986 y 0.0395 Å, respectivamente).

$K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$			
Modo Inestable	Tipo de Distorsión	Notación	Amplitud [Å]
$\Gamma_4^-$	Ferroeléctrica	$a_+^0 b_+^0 c_0^0$	0.7877
$\Gamma_5^-$	–	–	0.3986
$X_1^+$	–	–	0.0383
$X_5^-$	–	–	0.0967
$M_2^+$	Rotación	$a_0^0 a_0^0 c_0^+$	0.8068
$M_5^-$	–	–	0.1477
$R_4^-$	Rotación	$a_0^0 b_0^- c_0^-$	0.0882
$R_5^-$	Rotación	$a_0^0 b_0^- c_0^-$	0.1595

Tabla 5.11: Distorsiones de la fase  $Pm\bar{3}m$  a  $Pm$ , para  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$  experimental (Los modos  $X_1^+$ ,  $X_5^-$  y  $M_5^-$  caracterizan una distorsión tipo ferroeléctrica en diferentes direcciones de la estructura. Estas distorsiones no generan polarización espontánea, por lo que se excluyen de la notación de Glazer modificada  $k'$ ,  $k''$ ).

De acuerdo al comportamiento de los modos inestables de los precursores, se observó contribución de ambos en el sistema experimental  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ ; del  $KNbO_3$ , por la amplitud del modo ferroeléctrico  $\Gamma_4^-$ , y del  $NaNbO_3$  por los demás modos encontrados (especialmente,  $M_2^+$  y  $R_5^-$ , asociados a rotaciones octaedrales). En la Figura 5.18 se muestran las estructuras de alta y baja simetría del sistema  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ , así como los desplazamientos atómicos asociados a los modos inestables. La estructura  $Pm$  del sistema  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ , aunque con ciertas diferencias por la composición, mostró similitudes con el modelo RSS: distorsiones ferroeléctricas en el compuesto, en conjunto con rotaciones octaedrales (estas últimas asociadas al modo  $\Gamma_5^-$  en el modelo RSS y a los modos  $M_2^+$ ,  $R_4^-$  y  $R_5^-$  en el sistema experimental).

En resumen, la contribución de los modos inestables de los precursores, a las distorsiones del  $KNN$  en su fase  $Pm$ , fue observada por medio de la comparación de sus amplitudes. Para esto, se tomó en cuenta lo observado en cada uno de los modelos: (1) el  $KN$  presentó, con mayor amplitud, distorsiones ferroeléctricas asociadas a  $\Gamma$ ; (2) las distorsiones predominantes en el  $NN$  fueron rotaciones de los octaedros, asociadas a  $M$  y  $R$ ; (3) Similar al  $KN$ , el modelo VCA presentó, solamente, distorsiones ferroeléctricas asociadas a  $\Gamma$ ; (4), el modelo RSS combinó distorsiones ferroeléctricas y rotaciones octaedrales en  $\Gamma$ , bajo las representaciones  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$ , respectivamente; y (5) el sistema experimental  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$  mostró, entre otras, distorsiones ferroeléctricas asociadas a  $\Gamma$  y rotaciones de los octaedros debidas a

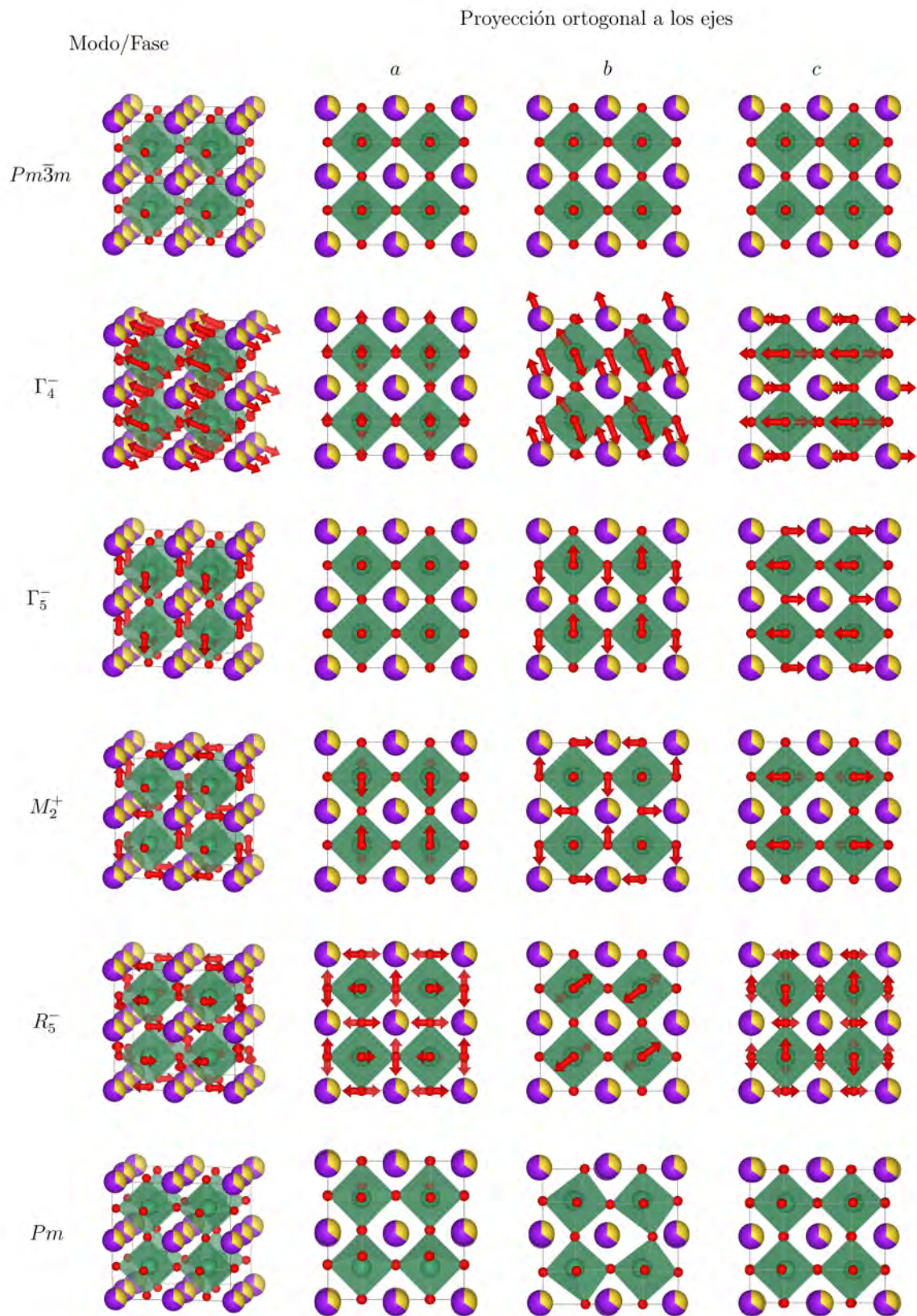


Figura 5.18: Contribución de los modos inestables más significativos a la estructura  $Pm$ , partiendo de la fase de alta simetría, para el sistema experimental  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ .



inestabilidades en  $M$  y  $R$ . En la Figura 5.19 se resume la contribución, y el comportamiento, de los modos inestables más significativos para cada estructura.

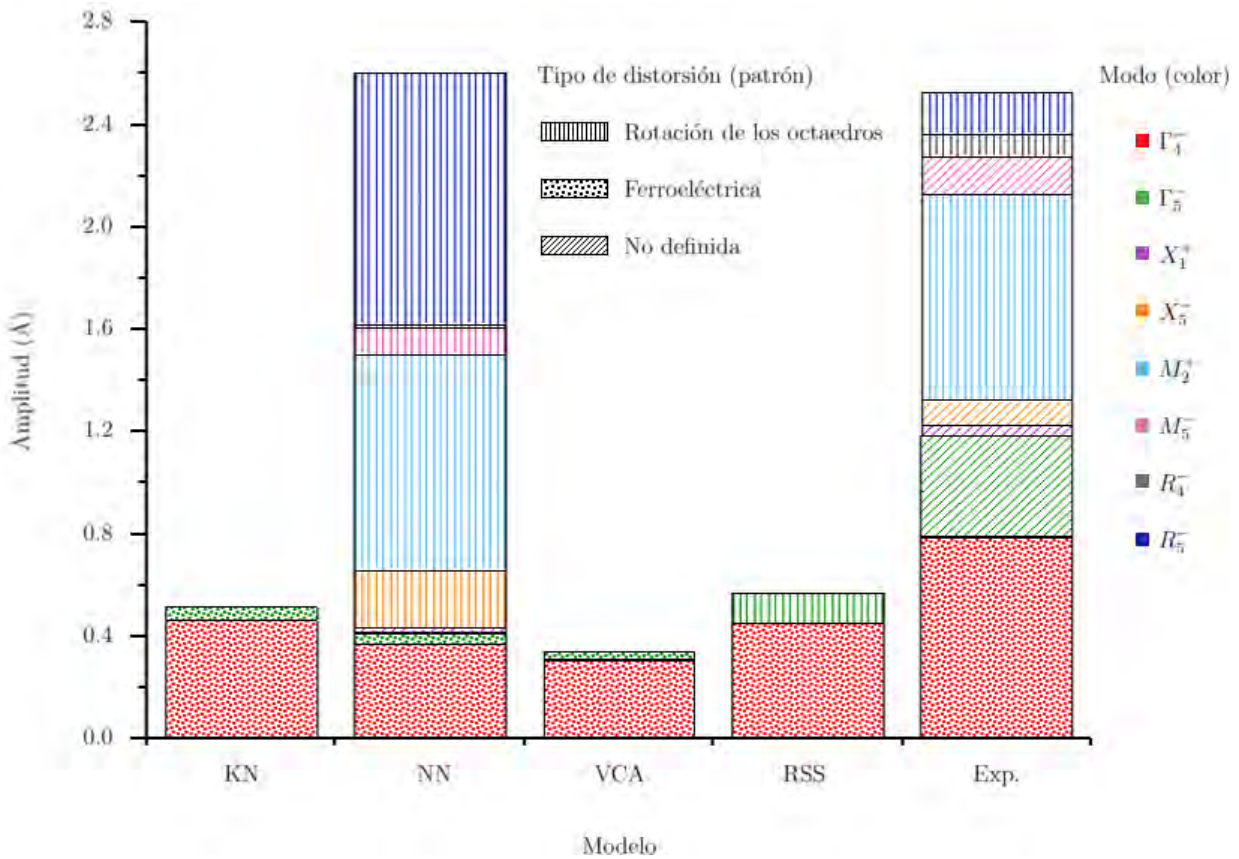


Figura 5.19: Amplitud y tipo de distorsión asociada a los modos inestables de cada uno de los modelos propuestos.

El modelo VCA mostró mayor similitud con el  $KN$ , mientras que el modelo RSS se observó como una combinación de los compuestos precursores (el comportamiento ferroeléctrico del modo  $\Gamma_4^-$  fue asociado, por su amplitud, con el  $KN$ , mientras que las rotaciones octaédricas del modo  $\Gamma_5^-$ , con el  $NN$ ); dicho comportamiento fue verificado por el modelo experimental del  $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ , al observarse ambos tipos de distorsiones. Por lo tanto, se sugiere el modelo RSS para trabajo futuro.

## 6. Conclusiones

El estudio teórico, mediante primeros principios, de los sistemas  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$  y  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  fue realizado a partir de cuatro modelos:  $KN$ ,  $NN$ , VCA y RSS. Para ello, se realizaron los estudios de convergencia de energía de corte ( $E_{cut}$ ) y malla de puntos- $\mathbf{k}$ , y se seleccionaron valores para los que la energía total de los sistemas se aproximó a un valor constante: esto es,  $E_{cut} = 35 E_h$  y mallas de Monkhorst-Pack de  $8 \times 8 \times 8$ , para los modelos  $KN$ ,  $NN$  y VCA. En el caso del modelo RSS,  $E_{cut} = 35 E_h$  y malla de  $4 \times 4 \times 4$ , debido a la complejidad del sistema y el tiempo computacional.

Posterior a eso, se optimizaron los cuatro modelos en su fase de alta simetría ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$  para RSS), y se obtuvieron parámetros de red de 3.9863, 3.9452, 3.9701 y 3.9662 Å para los sistemas  $KN$ ,  $NN$ , VCA y RSS, respectivamente (los cuales se mantuvieron en el intervalo de los reportados teórica y experimentalmente). Partiendo de las estructuras obtenidas, se obtuvieron las curvas de dispersión de fonones para los cuatro modelos, en los puntos  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  y  $R$ , y se identificaron las frecuencias inestables para cada estructura: se observó que las frecuencias del modelo VCA se acotaron, en mayor medida, entre aquéllas de los precursores, mientras que los fonones del modelo RSS se comportaron de manera independiente.

Por otro lado, las estructuras resultantes de la optimización de la fase monoclinica ( $Pm$ ) de temperatura ambiente, para los cuatro modelos, presentaron diferentes distorsiones: los modelos  $KN$  y VCA mostraron, principalmente, distorsiones ferroeléctricas, mientras que el modelo  $NN$ , rotaciones de los octaedros. El modelo RSS, a diferencia de VCA, mostró ligeras rotaciones de los octaedros en adición a los desplazamientos ferroeléctricos, lo que se acercó más a las recientes medidas experimentales [65].

Finalmente, se realizó la descomposición de los modos inestables de la fase de alta simetría a la fase  $Pm$ , para los cuatro modelos propuestos. De esto, se obtuvo la amplitud de los modos en cada una de las estructuras, por lo que se encontró mayor participación de: los modos ferroeléctricos  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_5^-$  para los modelos  $KN$  y VCA, y de los modos rotacionales  $M_2^+$  y  $R_5^-$  para el modelo  $NN$ . En el caso del modelo RSS, la mayor contribución a la estructura  $Pm$  se obtuvo del modo ferroeléctrico  $\Gamma_4^-$ , mientras que las ligeras rotaciones de los octaedros se asociaron con el modo  $\Gamma_5^-$ , de acuerdo a la diferencia entre las zonas irreducibles de Brillouin de las estructuras.

En conclusión, se reprodujeron las estructuras experimentales de alta y baja simetría para los sistemas  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$  y  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , y se observaron diferentes comportamientos entre ellas, así como sus causas asociadas (frecuencias imaginarias en las curvas de dispersión de fonones). Esta diferencia permitió elegir, entre los dos modelos propuestos para el  $KN$ , al de mayor similitud con las mediciones experimentales y plantearlo para trabajo futuro en la investigación de la razón de sus propiedades a escala atómica.

## Trabajo a futuro

De acuerdo a lo observado en los modelos VCA y RSS, se observó mayor cercanía de este último con recientes medidas experimentales. Por lo tanto, se sugiere el modelo RSS para futuros trabajos en la determinación teórica de la polarización espontánea y los coeficientes piezoeléctricos, o bien, en la elucidación del mecanismo que da paso a las propiedades mejoradas de la solución sólida  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  con  $x = 0.5$ .

## 7. Referencias

- [1] K. Uchino, “Glory of piezoelectric perovskites,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, no. 4, p. 046001, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/4/046001>
- [2] P. K. Panda and B. Sahoo, “Pzt to lead free piezo ceramics: A review,” *Ferroelectrics*, vol. 474, no. 1, pp. 128–143, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, 2009.
- [4] T. R. Shrout and S. J. Zhang, “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for pzt?” *Journal of Electroceramics*, vol. 19, no. 1, pp. 113–126, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>
- [5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “Lead-free piezoceramics,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nature03028>
- [6] K. M. Rabe, C. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics*. Springer, 2007.
- [7] U. Aschauer and N. A. Spaldin, “Competition and cooperation between antiferro-distortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO<sub>3</sub>,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 26, no. 12, p. 122203, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/12/122203>
- [8] R. Machado, M. Sepliarsky, and M. G. Stachiotti, “Relative phase stability and lattice dynamics of nanbo<sub>3</sub> from first principles calculations,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 13, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134107>
- [9] J.-F. Li, K. Wang, F.-Y. Zhu, L.-Q. Cheng, and F.-Z. Yao, “(k, na)nbo<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 12, pp. 3677–3696, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12715>
- [10] D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer, “A comprehensive study of the phase diagram of kxna<sub>1-x</sub>nbo<sub>3</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 9, p. 091903, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3212861>
- [11] C. Darlington and K. Knight, “On the lattice parameters of sodium niobate at room temperature and above,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 266, no. 4, pp. 368 – 372, 1999. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00043-5)
- [12] M. D. Peel, “A crystallographic study of group i niobate perovskites,” Ph.D. dissertation, University of St Andrews, 2015.

- [13] K. Wang and J.-f. Li, “( K , Na ) NbO<sub>3</sub> -based lead-free piezoceramics : Phase transition , sintering and property enhancement,” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1, no. 1, pp. 24–37, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3>
- [14] V. J. Tennery and K. W. Hang, “Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO<sub>3</sub>–KNbO<sub>3</sub> System,” *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 10, pp. 4749–4753, 1968. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1655833>
- [15] N. A. Benedek and C. J. Fennie, “Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics?” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 1932–7447, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp402046t>
- [16] A. I. Lebedev, “Ab initio calculations of phonon spectra in atio<sub>3</sub> perovskite crystals (a = ca, sr, ba, ra, cd, zn, mg, ge, sn, pb),” *Physics of the Solid State*, vol. 51, no. 2, pp. 362–372, Feb 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1134/S1063783409020279>
- [17] M. Yang, A. KC, A. C. Garcia-Castro, P. Borisov, E. Bousquet, D. Lederman, A. H. Romero, and C. Cen, “Room temperature ferroelectricity in fluoroperovskite thin films,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 7182, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07834-0>
- [18] A. C. Garcia-Castro, A. H. Romero, and E. Bousquet, “Strain-engineered multiferroicity in pnma namnf<sub>3</sub> fluoroperovskite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 117202, Mar 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.117202>
- [19] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic bifeo<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 014113, Jan 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113>
- [20] M. Goffinet, P. Hermet, D. I. Bilc, and P. Ghosez, “Hybrid functional study of prototypical multiferroic bismuth ferrite,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 014403, Jan 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014403>
- [21] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” 2015. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1506.08498>
- [22] R. Yu and H. Krakauer, “First-principles determination of chain-structure instability in knbo<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 4067–4070, May 1995. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.4067>
- [23] S. L. Zhou, X. Zhao, X. P. Jiang, and X. D. Han, “The electronic structures, Born effective charge tensors, and phonon properties of cubic, tetragonal, orthorhombic, and rhombohedral K<sub>0.5</sub> Na<sub>0.5</sub> NbO<sub>3</sub> : A first-principles comparative study,” *Chinese Physics B*, vol. 23, no. 12, p. 127102, 2014. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1674-1056/23/i=12/a=127102>

- [24] B. K. Voas, T.-m. Usher, X. Liu, S. Li, J. L. Jones, X. Tan, V. R. Cooper, and S. P. Beckman, “Special quasirandom structures to study the ( K 0 . 5 Na 0 . 5 ) NbO 3 random alloy,” vol. 024105, pp. 1–6, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024105>
- [25] Q. Li, R. Zhang, T.-Q. Lv, and L.-M. Zheng, “Piezoelectricity in K1-xNaxNbO3: First-principles calculation,” *Chinese Physics B*, vol. 24, no. 5, p. 053101, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/24/5/053101>
- [26] D. Yang, L. L. Wei, X. L. Chao, Z. P. Yang, and X. Y. Zhou, “First-principles calculation of the effects of Li-doping on the structure and piezoelectricity of (K0.5Na0.5)NbO3 lead-free ceramics,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 11, pp. 7702–7706, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP06629H>
- [27] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [28] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 2009.
- [29] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2005.
- [30] G. Burns and A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*. Academic Press, INC., 1990.
- [31] R. R. Halliday, David. and J. Walker, *Fundamentals of Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 2008.
- [32] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2014.
- [33] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. Marcel Dekker, 2000.
- [34] A. Safari and E. K. Akgogan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer US, 2008.
- [35] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. A. Jorio, *Group theory : application to the physics of condensed matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [36] M. T. Dove, *Introduction To Lattice Dynamics*. Cambridge University Press, 1995.
- [37] H. T. Stokes, D. M. Hatch, and J. D. Wells, “Group-theoretical methods for obtaining distortions in crystals: Applications to vibrational modes and phase transitions,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 11 010–11 018, May 1991. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.11010>
- [38] J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, and M. I. Aroyo, “Mode crystallography of distorted structures,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 66, no. 5, pp. 558–590, Sep 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0108767310016247>

- [39] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392, Nov 1972. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0567740872007976>
- [40] C. J. Howard and H. T. Stokes, “Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 54, no. 6, pp. 782–789, Dec 1998. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0108768198004200>
- [41] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch, and C. J. Howard, “Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 58, no. 6, pp. 934–938, Dec 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0108768102015756>
- [42] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [43] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*. Wiley, 2003.
- [44] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [46] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [48] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13 244–13 249, Jun 1992. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [50] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235116, Jun 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>
- [51] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

- [52] N. J. Ramer and A. M. Rappe, “Virtual-crystal approximation that works: Locating a compositional phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. R743–R746, Jul 2000. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R743>
- [53] L. Bellaïche and D. Vanderbilt, “Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 7877–7882, Mar 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7877>
- [54] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. Zwanziger, “Recent developments in the abinit software package,” *Computer Physics Communications*, vol. 205, pp. 106 – 131, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>
- [55] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, Aug 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117>
- [56] H. T. Stokes and D. M. Hatch, “FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 1, pp. 237–238, Feb 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0021889804031528>
- [57] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, “Green’s-function approach to linear response in solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1861–1864, May 1987. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1861>
- [58] X. Gonze, “Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, pp. 1086–1095, Aug 1995. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.1086>
- [59] D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo, and J. M. Perez-Mato, “AMPLIMODES: symmetry-mode analysis on the Bilbao Crystallographic Server,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 5, pp. 820–833, Oct 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0021889809028064>
- [60] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>



- [61] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep 1976. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [62] L. F. Wan, T. Nishimatsu, and S. P. Beckman, “principles methods The structural , dielectric , elastic , and piezoelectric properties of KNbO<sub>3</sub> from first-principles methods,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 104107, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4712052>
- [63] G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, “Dielectric properties and phase transitions of nanbo<sub>3</sub> and (na,k)nbo<sub>3</sub>,” *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 581–588, Nov 1954. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.581>
- [64] C. N. W. Darlington and K. S. Knight, “High-temperature phases of NaNbO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 55, no. 1, pp. 24–30, Feb 1999. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S010876819800963X>
- [65] I. Levin, V. Krayzman, G. Cibin, M. G. Tucker, M. Eremenko, K. Chapman, and R. L. Paul, “Coupling of emergent octahedral rotations to polarization in (K,Na)NbO<sub>3</sub> ferroelectrics,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 15620, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15937-x>
- [66] M. Ahtee and A. W. Hewat, “Structural phase transitions in sodium–potassium niobate solid solutions by neutron powder diffraction,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, no. 2, pp. 309–317, Mar 1978. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1107/S056773947800056X>