



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO AB INITIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA PEROVSKITA DE SrZrO_3

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. MARIEL ALEXIA ROSALES LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL

Dr. PEDRO SALAS CASTILLO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM JURIQUILLA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM JURIQUILLA

Dr. JOAQUÍN BARROSO FLORES

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

QUERÉTARO, MAYO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
ESTUDIO AB INITIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS DE LA PEROVSKITA DE $SrZrO_3$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

MARIEL ALEXIA ROSALES LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. PEDRO SALAS CASTILLO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA

COMITÉ TUTOR

DR. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA



C F A T A

DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM

QUERÉTARO, QUERÉTARO A 31 DE MAYO 2023

«El poder no está determinado por el tamaño de tu cuerpo, sino por el tamaño de tu corazón y sueños.»
-Monkey D. Luffy

Dedicatoria

*A mi madre, a mi hermana y a mi pareja quienes me impulsan a ser mejor cada día
y me ayudan a levantarme en cada caída.*

Agradecimientos

Al **Dr. Pedro Salas Castillo**, por el apoyo y asesoramiento que me proporcionó en el desarrollo de este proyecto de investigación.

A la **Dra. Cristy Leonor Azanza Ricardo**, quien me asesoró y encamino en la primera parte del proyecto y por todos los conocimientos que me proporcionó.

A mi comité tutor, el **Dr. Josue David Mota Morales** y el **Dr. Joaquín Barroso Flores** por sus observaciones y comentarios en las revisiones semestrales y de tesis.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y al **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA)**, por haberme aceptado en este programa de calidad y por apoyarme durante todo el proceso.

Al apoyo por parte del proyecto **UNAM-PAPIIT IN101023**

Al apoyo del **Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada - LAVIS UNAM**, por los recursos computacionales proporcionados.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría con CVU 1150577.

Al **Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM)**, por el uso de los equipos para la caracterización de los materiales sintetizados.

A la **Dra. Beatriz Millán Malo** por su apoyo técnico en Difracción de Rayos X

(XRD), a la **Dra. Genoveva Hernández Padrón** por su apoyo técnico en espectroscopía Raman. Al **M en C. Manuel Aguilar Franco** por su apoyo técnico en Microscopía Electrónica de Barrido.

Al **Dr. Haggeo Desirena Enríquez** por su apoyo técnico en la caracterización por UV-VIS.

A **mi mamá y mi hermana**, quienes me apoyaron y animaron a seguir adelante y siempre superarme.

A **mi abuelo** quien me ayudó a formarme y a ser lo que soy ahora.

A **mi pareja** quien me ha apoyado durante estos dos años y me ha seguido motivando a lo largo de este proceso.

A **mis gatos** quienes siempre me acompañaron y animaron en las noches de estudio.



Abreviaturas

Abreviatura	Significado
A.D.	Agente dispersante
A.P.	Agente precipitante
AB INITIO	Primeros principios
ABF	Annular bright field
ADF	Annular dark field
B3LYP	Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr
BFGS	Algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
BM	Birch-Murnaghan
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DOS	Densidad de estados
DRX	Difracción de rayos x
FWHM	Full Width at Half Maximum
HAADF	High angle annular dark field
ICDD	International Centre for Diffraction Data
KS	Kohn-Sham
LAVIS	Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada
NIR	Near-Infrared
Nscf	Non self-consistent field
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	Densidad de estados proyectada
PWS	Bases de ondas planas
R.I.	Reactivos iniciales
SCF	Cálculo autoconsistente
SEM	Microscopio electrónico de barrido
STEM	Microscopio electrónico de transmisión y barrido
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
UV-VIS	Ultravioleta-visible
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Abreviaturas	VI
Índice de figuras	VIII
1. Resumen	1
2. Abstract	3
3. Objetivos e hipótesis	5
3.1. Hipótesis	5
3.2. Objetivo general	5
3.3. Objetivos específicos	5
4. Marco Teórico	7
4.1. Perovskitas	7
4.1.1. Propiedades estructurales	8
4.1.2. Factor de tolerancia	10
4.1.3. Clasificación de perovskitas	12
4.1.4. Zirconato de Estroncio	13
4.1.5. Síntesis solvotermal	15
4.1.6. Técnicas de caracterización	17
4.2. Métodos computacionales	22
4.2.1. Principios de la mecánica cuántica	23
4.2.2. Ecuación de <i>Schrödinger</i>	23
4.2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	25
4.2.4. Teoría del Funcional de la densidad	26
4.2.5. Quantum espresso: sistemas periódicos	30
4.2.6. VESTA	33
5. Metodología	35
5.1. Desarrollo Experimental	35
5.1.1. Materiales	35

5.1.2. Síntesis	35
5.2. Simulación	37
5.2.1. Quantum Espresso	37
5.2.2. VESTA	45
6. Resultados	47
6.1. Experimental	47
6.1.1. DRX	47
6.1.2. UV-VIS	55
6.1.3. Raman	59
6.1.4. STEM	62
6.2. Simulación	67
6.2.1. Estructura de bandas	71
6.3. Discusión de resultados	72
6.3.1. Parámetro de red	73
6.3.2. DRX	74
6.3.3. Bandgap	75
7. Conclusiones	76
8. Anexos	78
8.1. Simulación Archivos	78

Índice de figuras

4.1. Perovskita de $CaTiO_3$	8
4.2. Perovskita ideal cúbica	8
4.3. Tabla periódica de los cationes posibles	9
4.4. Estructuras cristalinas de perovskita	12
4.5. Reactor de síntesis solvotermal de acero inoxidable	15
4.6. Diagrama de un difractor de rayos x	18
4.7. Representación esquemática de los procesos de dispersión en una medición DRX	19
4.8. Esquema de las partes básicas de un microscopio electrónico de transmisión	20
4.9. Esquema simplificado de los componentes principales en un UV-Vis	21
4.10. Esquema del espectrómetro Raman	22
4.11. Comparación de una función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo (naranja) contra la del pseudopotencial (azul).	32
4.12. Diagrama de flujo de un ciclo de campo autoconsistente general para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham	34
5.1. Esquema del proceso de síntesis solvotermal del $SrZrO_3$ con un tratamiento de calcinado a 1000°C	37
5.2. Estructuras cristalinas de la perovskita de $SrZrO_3$ imagen generada por Burai y obtenidas a través de Materials Project. El color verde corresponde a los átomos de Estroncio, el azul a los de Zirconio y el rojo a los de Oxígeno.	38
5.3. Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: Variación de <code>ecutwfc</code>	39
5.4. Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: variación de <code>kpoints</code>	40
5.5. Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: variación de <code>parámetro de red</code>	41
5.6. Ejemplo de archivo de salida generado a partir de <code>ev.x</code> del $SrZrO_3$ cúbico	41
5.7. Descripción de la sección de control de un archivo de entrada de una estructura cúbica del $SrZrO_3$ para el cálculo <code>relax</code>	42
5.8. Descripción de la sección de control de un archivo de entrada de una estructura ortorrómbica del $SrZrO_3$ para el cálculo <code>vc - relax</code>	42

5.9. Diagrama para el cálculo de estructura de bandas con los nombres de los archivos de entrada y salida	43
5.10. Diagrama para el cálculo de densidad de estados con los nombres de los archivos de entrada y salida	44
5.11. Descripción de un archivo de entrada de una estructura cúbica del $SrZrO_3$ para el cálculo de Bandgap	45
5.12. Ejemplo del resultado de una simulación del cálculo de Bandgap	45
5.13. Instrucciones para la obtención del difractograma de las estructuras simuladas mediante VESTA	46
6.1. Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones de temperatura	49
6.2. Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones de tiempo	50
6.3. Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante	51
6.4. Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ a 200°C/72h con variación del agente precipitante	54
6.5. Espectros de absorción UV-vis y gráfico de Tauc. (a) JM1 $SrZrO_3$ NaOH 100°C/24h, (b) JM2 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/24h, (c) JM3 $SrZrO_3$ NaOH 200°C/24h, (d) JM4 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/12h	57
6.6. Espectros de absorción UV-vis y gráfico de Tauc. (a) JM5 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/36h, (b) JM6 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/72h, (c) JM7 $SrZrO_3$ KOH 140°C/24h, (d) JM8 $SrZrO_3$ LiOH 140°C/24h, (f) JM9 $SrZrO_3$ KOH 200°C/72h	58
6.7. Espectro Raman de $SrZrO_3$ a distintas temperaturas de síntesis.	60
6.8. Espectro Raman de $SrZrO_3$ con variaciones de Temperatura en la síntesis.	61
6.9. Espectro Raman de $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante en la síntesis a 140°C/24h.	62
6.10. Espectro Raman de $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante en la síntesis a 200°C/72h.	63
6.11. Micrografía STEM del $SrZrO_3$ con variaciones de temperatura: a) JM1 100°C/24h NaOH, b) JM2 140°C/24h NaOH, c) JM3 200°C/24h NaOH.	65
6.12. Micrografía STEM del $SrZrO_3$ con variaciones de tiempo de reacción: a) JM4 140°C/12h NaOH, b) JM2 140°C/24h NaOH, c) JM5 140°C/36h NaOH, c) JM6 140°C/72h NaOH.	66
6.13. Gráficas de convergencia del tamaño de la energía con respecto a la función de onda de prueba. El (a) corresponde a la estructura cúbica $Pm\bar{3}m$ del $SrZrO_3$, (b) a la estructura ortorrómbica $Pnma$ y el (c) a la estructura tetragonal $I4/mcm$	68
6.14. Gráfica de convergencia de energía total en función de los puntos de alta simetría.	69
6.15. Estructura de bandas y densidad de estados proyectada del $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica con el funcional PBE	72

6.16. Comparación del patrón de difracción de rayos x del $SrZrO_3$ experi- mental y teórico.	74
8.1. Ejemplos de archivos de entrada para simulación con Quantum espresso	78
8.2. Ejemplos de archivos de entrada para simulación con Quantum espresso	79
8.3. Script para graficar el ajuste de Birch-Murnaghan mediante gnuplot .	80

Índice de tablas

4.1. Relación del Factor de tolerancia con la estructura	11
4.2. Radios iónicos del Zirconato de estroncio	13
4.3. Propiedades del $SrZrO_3$	14
5.1. Datos de los reactivos para la síntesis del $SrZrO_3$	35
5.2. Agentes precipitantes usados para la síntesis del $SrZrO_3$	36
5.3. Condiciones usadas para la síntesis solvotermal del $SrZrO_3$	36
6.1. Condiciones usadas para la síntesis solvotermal del $SrZrO_3$	47
6.2. Resultados del cálculo de tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer y Williamson-Hall $SrZrO_3$	52
6.3. Resultados del cálculo de porcentaje de cristalinidad del $SrZrO_3$	53
6.4. Resumen de los Bandgaps obtenidos por medio de la espectroscopia UV-VIS y el método de Tauc del $SrZrO_3$	56
6.5. Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ cúbico	67
6.6. Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ Ortorrómbico	67
6.7. Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ Tetragonal	68
6.8. Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ cúbico, ortorrómbico y tetragonal.	69
6.9. Optimización de parámetro de red del $SrZrO_3$ cúbico, ortorrómbico y tetragonal.	70
6.10. Bandgap del $SrZrO_3$ de la fase cúbica, ortorrómbica y tetragonal	71
6.11. Comparación experimental y teórica del parámetro de red del $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica.	73
6.12. Comparación de los valores de Bandgap obtenidos por medio de la espectroscopia UV-VIS vs Teóricos del $SrZrO_3$	75

1 Resumen

En el presente trabajo, se muestran los resultados obtenidos de la síntesis del $SrZrO_3$ por vía solvotermal, los cálculos teóricos a primeros principios basados en DFT y la posterior comparación entre estos dos. Para la síntesis solvotermal, se realizaron variaciones en los siguientes parámetros: Tiempo (12h, 24h, 36h, 72h), Temperatura (100°C, 140°C, 200°C) y Agente precipitante (LiOH, NaOH, KOH). Mediante estos parámetros se realizaron comparaciones para determinar la influencia que tenía cada uno de estos en cuanto a estructura, cristalinidad, brecha energética y morfología. A través de la difracción de Rayos X se encontró que; el aumento de temperatura, el aumento de tiempo y el cambio de agente precipitante a uno con un catión de mayor tamaño, influían en la obtención de un material más cristalino sin otras fases presentes. En general, en todos los materiales sintetizados se obtuvo un $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica con distintos grados de pureza. También se realizó un estudio del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer y la ecuación de Williamson-Hall, siendo esta última de mayor precisión por las consideraciones adicionales que toma en cuenta como el ensanchamiento del pico de la DRX debido a la tensión. En este estudio, se determinó que el tamaño de cristalito aumentaba conforme la temperatura incrementaba y disminuía conforme aumentaba el tiempo de reacción y se incrementaba el tamaño del catión del agente precipitante. En cuanto al Bandgap, se denotó un incremento de 5.46 a 5.63 eV para el aumento de temperatura. En cuestión del tiempo, el bandgap decreció de 5.67 a 5.09 eV conforme se aumenta el tiempo de reacción. Con relación al agente precipitante, solo se observó un aumento ligero de 5.57 a 5.67 eV. La morfología fue estudiada mediante STEM, se observaron principalmente formas semiesféricas, barras y estructuras hexagonales. El tamaño de

partículas obtenidas varió desde 50 nm hasta 10 μm .

Adicionalmente se realizaron estudios teóricos de las propiedades de los materiales del $SrZrO_3$ en sus distintas fases (cúbica, ortorrómbica y tetragonal) con el fin de compararlos con los resultados experimentales. Estos cálculos teóricos fueron realizados empleando el código computacional de Quantum Espresso basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y se utilizaron distintos funcionales con el fin de encontrar el más adecuado para este sistema. A partir de la optimización geométrica se obtuvieron los valores de mínima energía de los parámetros de red los cuales se aproximaron en gran medida a los calculados experimentalmente por la DRX. Para el cálculo del bandgap, el funcional B3LYP fue con el que se obtuvieron los mejores resultados y con un costo computacional no tan elevado. Las variaciones del bandgap experimental y teórico estuvieron entre el 1-2% lo cual es bastante preciso. Mediante VESTA, se realizó también un patrón de difracción de rayos X teórico con los datos previamente optimizados y se encontraron que los picos principales de ambos difractogramas compaginaban por completo.

2 Abstract

In the present work, the results obtained from the synthesis of $SrZrO_3$ by solvothermal synthesis, the theoretical calculations at first principles based on DFT and the subsequent comparison between these two are shown. For the solvothermal synthesis, variations were made in the following parameters: Time (12h, 24h, 36h, 72h), Temperature (100°C, 140°C, 200°C) and Precipitating agent (LiOH, NaOH, KOH). By means of these parameters, comparisons were made to determine the influence that each of these had in terms of structure, crystallinity, energy gap and morphology. Through X-ray diffraction it was found that; the increase in temperature, the increase in time and the change of precipitating agent to one with a larger cation, influenced in the obtaining of a more crystalline material without other phases present. In general, in all the synthesized materials, an orthorhombic phase $SrZrO_3$ was obtained with different degrees of purity. A study of the crystallite size was also carried out using the Scherrer equation and the Williamson-Hall equation, the latter being more precise due to the additional considerations that it takes into account, such as the broadening of the XRD peak due to stress. In this study, the crystallite size increased as the temperature increased and decreased as the reaction time increased and the cation size of the precipitating agent increased. As for the Bandgap, an increase from 5.46 to 5.63 eV was noted for the increase in temperature. In a matter of time, the bandgap decreased from 5.67 to 5.09 eV as the reaction time increased. Relative to the precipitating agent, only a slight increase from 5.57 to 5.67 eV was achieved. The morphology was studied by STEM, mainly hemispherical shapes, bars and hexagonal structures were observed. The size of the particles obtained varied from 50 nm to 10 μm .

Additionally, theoretical studies of the properties of the $SrZrO_3$ materials in its different phases (cubic, orthorhombic and tetragonal) were carried out in order to compare them with the experimental results. These theoretical calculations were made using the Quantum Espresso computational code based on density functional theory (DFT). Different functions were used to find the most suitable one for this system. From the geometric optimization, the minimum energy values of the network parameters will be obtained, which are very close to those experimentally calculated by XRD. For the calculation of the bandgap, the functional B3LYP was the one with which the best results were obtained and with a not so high computational cost. The experimental and theoretical bandgap variations were between 1-2 %, which is quite accurate. Using VESTA, a theoretical X-ray diffraction pattern was also made with the previously optimized data and it was found that the main peaks of both diffractograms matched completely.

3 Objetivos e hipótesis

3.1. Hipótesis

Los factores termodinámicos y químicos influirán en gran medida en la obtención del $SrZrO_3$ con una alta cristalinidad, estos factores denotarán un cambio en la morfología final de la estructura. La posterior obtención teórica, mediante DFT, de los datos estructurales y electrónicos del material nos ayudará a plantear una metodología base para el estudio posterior de estructuras más complejas.

3.2. Objetivo general

Realizar la síntesis de una perovskita de $SrZrO_3$ efectuando variaciones en la metodología para estudiar las alteraciones estructurales en la misma. Así como, la posterior comparación de los resultados obtenidos con simulaciones computacionales de sistemas periódicos basados en DFT.

3.3. Objetivos específicos

Experimental

- Síntesis del $SrZrO_3$ mediante el método solvotermal realizando variaciones de tiempo, temperatura y agente precipitante.
- Determinación y comparación de las variaciones estructurales con los distintos parámetros

- Caracterización de los compuestos de $SrZrO_3$ sintetizados mediante DRX, Raman, STEM y UV-VIS.
- Determinación del parámetro de red, tamaño de cristalito y cristalinidad a partir del difractograma de Rayos X.

Simulación

- Simulación molecular a través de Quantum espresso del $SrZrO_3$, para su estudio teórico de las propiedades electrónicas.
- Optimización geométrica de las diversas fases del $SrZrO_3$ (cúbico, ortorrómbico y tetragonal).
- Obtención del bandgap utilizando diversos funcionales, incluyendo híbridos.
- Obtención de la estructura de bandas y de la densidad de estados de la fase principal del $SrZrO_3$.
- Comparación de los resultados teóricos y experimentales así como la determinación de la eficacia de la DFT con este tipo de materiales.

4 Marco Teórico

4.1. Perovskitas

Introducción

Gracias a la alta demanda de la generación de nuevas tecnologías mas rápidas, más pequeñas, más duraderas, etc. la ciencia de materiales ha estado en auge en las últimas décadas con el fin de poder satisfacer estas necesidades. Entre los distintos materiales que se han encontrado, las perovskitas son materiales de alto interés que pueden presentar una variedad de características desde aislantes hasta súperconductoras. Además son materiales en su mayoría fáciles de sintetizar por lo que es sencillo modificar la estructura y por lo tanto las propiedades de las perovskitas. Es por este motivo que surgió la necesidad de realizar subclasificaciones para poder estudiar más a fondo cada uno de los grupos de perovskitas, ya sea según su composición, su estructura o incluso el tipo de aplicación.

El primer compuesto encontrado con esta estructura, fue el mineral de $CaTiO_3$ (4.1), en los Montes Urales de Rusia por el investigador Gustav Rose en 1839. El nombre de "Perovskita" le fue asignado por el mineralogista ruso Lev Aleksevich Perovski. [1]

Posteriormente, este nombre fue utilizado para todos aquellos compuestos que tuviesen la estructura ABX_3 . Uno de los puntos más importantes de las perovskitas es la relación directa que tienen sus propiedades físicas y químicas con las variaciones estructurales. Estas modificaciones pueden producirse por cambios de presión, temperatura y tiempo (cinética de reacción) al momento de realizar la síntesis de las perovskitas e incluso por la metodología seleccionada para sintetizarlas.



Figura 4.1: Perovskita de $CaTiO_3$

4.1.1. Propiedades estructurales

La estequiometría ABX_3 de la perovskita está constituida por cationes divalentes (A^{2+}) y tetravalentes (B^{4+}). El pequeño catión B^{4+} comparte las esquinas enlazado con seis aniones X^{2-} , lo que da como resultado que una unidad octaédrica BX_6 forme la celda unitaria compacta cúbica centrada en las caras como se muestra en la figura 4.2 [20]. Esta perovskita cúbica ideal no se encuentra muy comúnmente en los

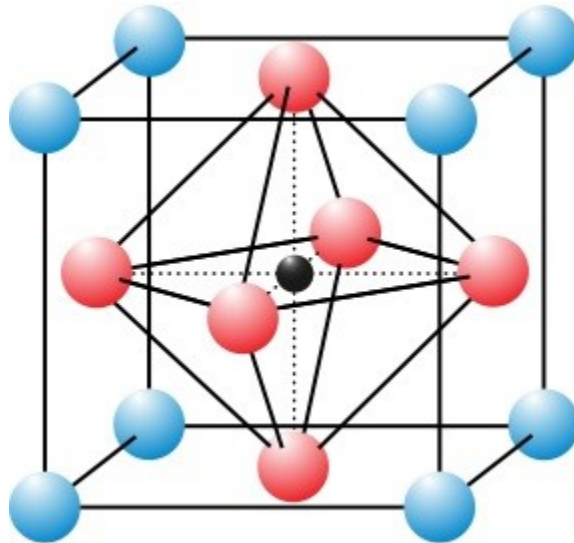


Figura 4.2: Perovskita ideal cúbica

yacimientos minerales, porque incluso las especies minerales tienen ligeras distorsiones en el ordenamiento atómico de la estructura cúbica, lo que nos da lugar a la formación

de otras estructuras.

Los elementos que pueden ocupar el sitio A o el sitio B están señalados en la figura 4.3. El elemento X corresponde al anión siendo típicamente oxígeno, sin embargo en algunas ocasiones se pueden encontrar otros elementos como Cloro, Flúor, Bromo o Yodo. [34]

Con una gran cantidad de cationes disponibles para realizar la configuración ABX_3 ,

	IA	IIA																0																												
1	H																	He																												
2	Li	Be										B	C	N	O	F		Ne																												
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
7	Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Figura 4.3: Tabla periódica de los cationes posibles

es lógico pensar que la disposición geométrica de los octaedros mostrados en la figura 4.2 no siempre se va a cumplir. Las variaciones de tamaño y la relación de los átomos causan que estos octaedros se inclinen. Estas inclinaciones causan deformaciones en la red y si son lo suficientemente considerables pueden cambiar la microestructura de la red. De esta manera podemos obtener perovskitas no solo cúbicas, sino también ortorrómbicas, tetragonales, etc.

A pesar que existen una gran variedad de elementos disponibles no todos pueden formar la estructura tipo perovskita. He aquí, que surge la necesidad de poder predecir qué combinaciones tienen la probabilidad de producir alguna de las estructuras de perovskita.

4.1.2. Factor de tolerancia

En 1920 Goldschmidt realizó el primer estudio de la estructura cristalina de la perovskita, lo que lo llevó a proponer varios aspectos fundamentales que correlacionan la estructura cristalina y los parámetros de composición química. [7], [46]

Uno de los principios más importantes propuestos fue el factor de tolerancia. El factor de tolerancia es una herramienta que normalmente se utiliza para predecir la disposición estructural y la estabilidad de una composición particular de perovskita, ya sea desde el punto de vista químico o físico. Este factor se evalúa antes de seleccionar la ruta de síntesis adecuada para la preparación de perovskita.

Las ligeras distorsiones que se pueden obtener en la estructura cúbica se deben al desplazamiento de los iones de las posiciones ideales, produciendo una variación de algunas décimas de Å. Por lo tanto, la simetría final varía considerablemente entre diferentes materiales. Un mecanismo que probablemente promueva estas distorsiones está relacionado con la capacidad de la perovskita para acomodar una gran variedad de átomos, debido a la flexibilidad de su estructura cristalina. [7], [36]

El factor de Goldschmidt es fundamental para todos los estudios estructurales de las perovskitas. La fórmula correspondiente toma en cuenta una relación geométrica, en donde se consideran los radios iónicos de los elementos que forman parte de este material. El valor “ t ” obtenido es entonces adimensional.

La ecuación [4.1] representa la obtención de este coeficiente. [59]

$$t = \frac{r_A + r_x}{(r_B + r_x)\sqrt{2}} \quad (4.1)$$

En donde:

- r_A = Radio iónico del catión de A
- r_B = Radio iónico del catión de B
- r_x = Radio iónico del anión X

Los materiales de perovskita distorsionados son aquellos materiales que cristalizan en estructuras distintas a la cúbica, así, el material de perovskita puede acomodar diferentes iones en los sitios A y B. La variación en los cationes de los sitios A y/o B provoca una variación en el factor de tolerancia. Esto nos lleva a un cambio en la estructura pasando de perovskita distorsionada cúbica a no cúbica. Para que este sea estable, el valor del factor de tolerancia debe encontrarse en el rango de 0.7 a 1.09. [40] Un cristal de perovskita ideal exhibe un factor de tolerancia igual a la unidad (es decir, $t = 1$). Para valores de $t > 1$ los materiales de perovskita muestran una estructura hexagonal mientras que en el caso de $t < 1$; revela una estructura ortorrómbica o tetragonal.

A partir de la ecuación [4.1], podemos denotar que el factor de tolerancia disminuirá conforme r_A disminuya o r_B aumente.

En la tabla [4.1] se muestra un resumen de las posibles conformaciones relacionadas con el factor de tolerancia de Goldschmidt. Para que un compuesto puede formar

Factor de tolerancia	Estructura cristalina
$t > 1$	Hexagonal (No perovskita)
$t = 1$	Cúbica
$0.71 < t < 1$	Ortorrómbica
$t < 0.71$	Trigonal o Tetragonal

Tabla 4.1: Relación del Factor de tolerancia con la estructura

una estructura de perovskita estable debe cumplir con al menos dos requisitos:

1. Electroneutralidad; La fórmula de la perovskita debe tener una carga neutra balanceada por tanto, la suma de las cargas de los iones A y B debe ser equivalente a la carga total de los iones de X. Se debe lograr una distribución de carga adecuada como por ejemplo: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{4+}B^{2+}O_3$ o $A^{3+}B^{3+}O_3$.
2. Requerimientos radio iónico; $r_A > 0.090$ nm y $r_B > 0.051$ nm, y el factor de tolerancia debe encontrarse entre $0.7 < t < 1.0$. [2], [17]

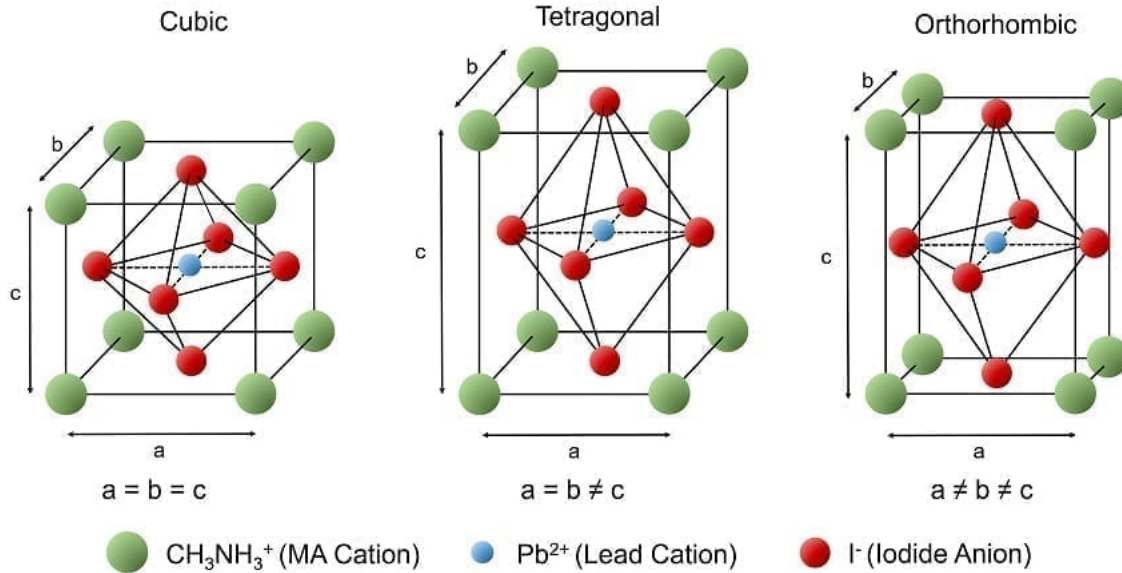


Figura 4.4: Estructuras cristalinas de perovskita

4.1.3. Clasificación de perovskitas

Varios investigadores han intentado definir una clasificación de las estructuras de tipo perovskita entorno a los radios de los iones metálicos constituyentes. [26] La oportunidad de varias sustituciones en la posición de los cationes es la principal característica de las perovskitas que conducen a la aparición de grandes grupos de compuestos con cationes disímiles en la posición B ($\text{AB}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$); con diferentes cationes en la posición A ($\text{A}_x\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$); y con sustitución en ambas posiciones de cationes ($\text{A}_x\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$). [29] Las valencias de los cationes A y B comúnmente suelen ser 2^+ y 4^+ ; respectivamente, pero en algunos casos sus valencias pueden ser de 3^+ para ambos elementos solo si el catión B^{3+} tiene una coordinación sexta. Refiriéndose en específico a aquellos compuestos cuyo anión es el oxígeno, las perovskitas se dividen en dos grupos: [14]

1. Óxidos ternarios tipo ABO_3 y sus soluciones sólidas que en base a los estados de oxidación pueden ser: $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ y especies deficientes en oxígeno y cationes.
2. Compuestos de tipo complejo más nuevos $(\text{AB}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$ donde B' y B'' son dos

elementos diferentes en diferentes estados de oxidación y $x + y = 1$.

Los compuestos de tipo complejo de perovskita, $(AB'_x B''_y)O_3$, se pueden dividir en cuatro subgrupos: [10]

1. Compuestos con fases deficientes en oxígeno, $A(B'_x B''_y)O_{3-z}$.
2. Compuestos que contienen cantidades iguales de los dos elementos B, $A(B'_{0.5} B''_{0.5})O_3$
3. Aquellos cuyo elemento de estado de valencia superior tienen el doble de valor que el elemento de estado de valencia inferior $A(B'_{0.33} B''_{0.67})O_3$.
4. Aquellos cuyo elemento de estado de valencia superior tienen el doble de valor que el elemento de estado de valencia inferior $A(B'_{0.67} B''_{0.33})O_3$.

4.1.4. Zirconato de Estroncio

Dentro de las perovskitas, aquellas que tienen oxígeno en la posición del anión han sido unas de las más estudiadas. El zirconato de estroncio pertenece a la familia de las perovskitas de óxido con la fórmula general $A^{2+} B^{4+} O_3$. $SrZrO_3$ se ha utilizado ampliamente como materiales fluorescentes, sensores de hidrógeno, conductores de protones, materiales refractarios. [52]

En la tabla [4.2] se tienen los radios iónicos de cada elemento que componen este material.

A través de la ecuación del factor de tolerancia podemos obtener:

Elemento	Sr	Zr	O
Radio iónico (Å)	1.13	0.80	1.45

Tabla 4.2: Radios iónicos del Zirconato de estroncio

$$t = \frac{1.13 + 1.45}{(0.80 + 1.45)\sqrt{2}} = 0.8799 \quad (4.2)$$

De acuerdo con la tabla [4.1], el Zirconato de Estroncio presenta una estructura preferentemente ortorrómbica.

Independientemente del tipo de estructura preferencial que pueda presentar este compuesto, existen variaciones en la estructura que ocurren por la temperatura en la que se realiza la síntesis, el tiempo, etc. Estas transiciones de fases pueden atribuirse a: [34]

- Distorsión de las unidades octaédricas de BO_6 , es decir, a los desplazamientos del catión B dentro del octaedro
- Inclinación de los octaedros de BO_6 vinculados a las esquinas

La línea de transiciones que sigue el $SrZrO_3$ es:

Ortorrómbico (Pnma) → ortorrómbico (Cmcm) → tetragonal (I4/mcm) → cúbico ($Pm\bar{3}m$). La fase tetragonal existe en un rango de temperatura razonablemente amplio de aproximadamente 1023 a 1353 K. [38] A continuación se muestra una tabla con algunas propiedades del $SrZrO_3$

Propiedades del Zirconato de Estroncio	
Peso molecular	226.84
punto de fusión	2700 °C
Densidad	5.46 g/cm ³
Color	blanco a blanquecino

Tabla 4.3: Propiedades del $SrZrO_3$

La síntesis del $SrZrO_3$, similar a los zirconatos de otros metales alcalinotérreos, se puede implementar de diferentes maneras:

- Por reacción de estado sólido
- Por calcinación de mezclas obtenidas por coprecipitación a partir de soluciones salinas mixtas
- Condiciones hidrotermales
- Por fusión de las respectivas sales u óxidos metálicos con dióxido de zirconio

Para el desarrollo de este proyecto se optó por el uso de síntesis solvotermal (también conocida como hidrotermal).

4.1.5. Síntesis solvotermal

La palabra “solvotermal” puede usarse cualquiera que sea la composición química del solvente (acuoso o no acuoso). Originalmente este tipo de procesos se desarrollaban con agua, debido a su importancia en la superficie de la tierra. Cuando esta síntesis se realiza con una solución de agua únicamente, se le puede llamar síntesis hidrotermal.

La síntesis solvotermal puede definirse como un proceso que ocurre dentro de un recipiente de reacción cerrado, como el que se muestra en la figura 4.5, en donde se induce una descomposición o una serie de reacciones químicas entre precursores en presencia de un solvente a una temperatura superior a la temperatura de ebullición de este solvente. La presión puede ser autógena (el valor de la presión depende del llenado del recipiente de reacción) o impuesta (el valor de la presión es superior a 1 bar en el punto de inicio del experimento a través de la compresión de la reacción). Dependiendo de las condiciones experimentales (presión y temperatura), el sistema solvotermal puede ser heterogéneo u homogéneo y en condiciones subcríticas o supercríticas. [2], [16] Esta síntesis puede ser usada para preparar una variedad de estructuras, incluyendo



Figura 4.5: Reactor de síntesis solvotermal de acero inoxidable

películas delgadas, polvos en bulto, cristales y nanocristales. Aparte, la morfología (esferas, rod, alambres) de los cristales formados se controla manipulando la sobresaturación del disolvente, la concentración química de interés y el control cinético.

El método se puede utilizar para preparar estados termodinámicamente estables y metaestables, incluidos materiales novedosos que no se pueden formar fácilmente a partir de otras rutas.

De acuerdo con la definición de un proceso solvotérmico, los factores que juegan un papel clave se pueden dividir en: [12]

Factores químicos

- la naturaleza química del disolvente y sus propiedades fisicoquímicas
- valor de pH del medio de reacción
- Composición química, estructura y propiedades de los precursores

Factores termodinámicos

- Temperatura
- Presión

Asociado a las tecnologías empleadas

- microondas
- electroquímica
- campo magnético externo
- ultrasonido y otros

En los procesos solvotérmicos el disolvente puede controlar la concentración de las especies químicas en la solución, afectando a la cinética de la reacción, y puede modificar la coordinación de las especies solvatadas e inducir estructuras específicas. Las propiedades fisicoquímicas del disolvente se pueden modificar utilizando disolventes mixtos. Tales modificaciones pueden desempeñar un papel importante en los pasos de nucleación y crecimiento de cristales. [53]

En las reacciones solvotérmicas, la temperatura puede modificar diferentes factores: la cinética de la reacción química, la solubilidad de los precursores, la estabilidad de

los reactivos (por descomposición solvotérmica), la composición química del disolvente (por su descomposición parcial), el estado de oxidación formal de los metales de transición, etc. En resumen, este método consiste en mezclar los precursores en el solvente y luego sellarlos en un autoclave. A continuación, el autoclave se calienta a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente. El autoclave actúa como un sistema cerrado que eleva la temperatura y la presión de la solución y posteriormente cristaliza el material disuelto. Con la selección adecuada de la composición precursora y las condiciones de reacción, es posible lograr nanopartículas dispersas homogéneamente y de alta pureza con una distribución de tamaño muy estrecha.

4.1.6. Técnicas de caracterización

Las distintas técnicas de caracterización nos pueden ayudar a identificar distintas características del material, como lo son la composición, cristalinidad, morfología, fases cristalinas, etc. A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto.

Difracción de Rayos X (DRX)

En 1912 Max Von Laue descubrió que las sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de rayos X similares a la separación de planos en una red cristalina. [10] La difracción de rayos X (DRX) es el método comúnmente utilizado para la caracterización de la estructura atómica y la composición de materiales cristalinos. El principio de las mediciones DRX se basa en la dispersión de ondas electromagnéticas (rayos X) en estructuras en el orden de que tienen aproximadamente la misma dimensión física que la longitud de onda de la radiación incidente.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarlos y dirigidos hacia la muestra (figura 4.6). El patrón de difracción obser-

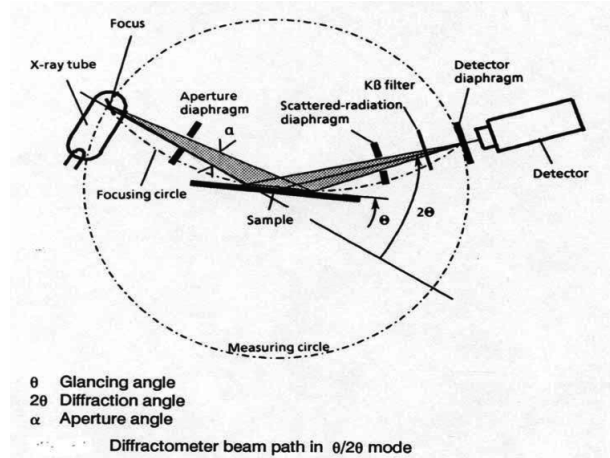


Figura 4.6: Diagrama de un difractómetro de rayos x

vado se origina por los átomos en una estructura tridimensional periódica. La relación entre el ángulo de dispersión y la distancia de los planos de la red viene dada por la ley de Bragg. [42]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

En donde,

- θ es el ángulo de incidencia
- λ es la longitud de onda, usualmente $CuK_{\alpha 1} = 1.540562$
- d es la distancia interplanar de los planos paralelos considerados
- n un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción

Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados luego se detectan, procesan y cuentan. Al escanear la muestra a través de un rango de ángulos de 2θ , se deben alcanzar todas las direcciones de difracción posibles de la red debido a la orientación aleatoria del material en polvo.

La conversión de los picos de difracción a espacios d permite la identificación del compuesto porque cada compuesto tiene un conjunto de espacios d únicos. Por lo general, esto se logra mediante la comparación de espacios d con patrones de referencia estándar. [5]

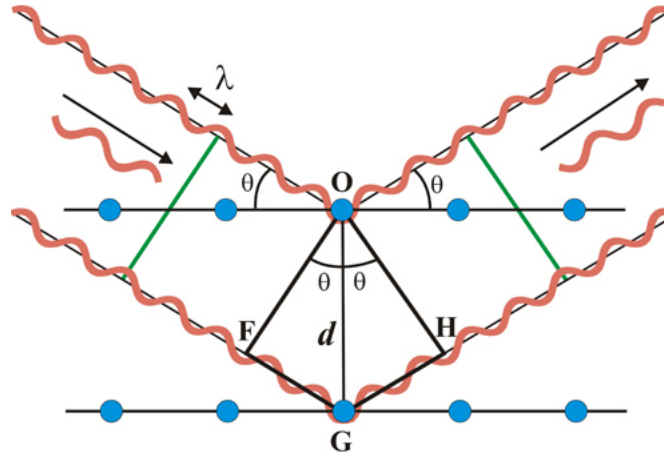


Figura 4.7: Representación esquemática de los procesos de dispersión en una medición DRX

Microscopía electrónica de barrido (STEM)

Además de las propiedades cristalográficas de los materiales, la morfología y la superficie de la estructura también son parámetros importantes.

El STEM combina características tanto del TEM como del SEM para producir imágenes de transmisión obtenidas con una sonda de exploración. Las imágenes en el STEM se producen mientras se escanea el haz sobre la muestra. Los electrones transmitidos a través de la muestra se pueden detectar en un detector en el eje del microscopio (detector de campo claro (BF)), o en un detector anular que detecta electrones dispersos a través de un rango de ángulos (detector anular de campo oscuro ADF o brillante ABF). También se pueden instalar detectores para observar electrones secundarios y retrodispersados, como en un SEM.

Una de las principales ventajas del STEM sobre el TEM es que la señal generada por los electrones dispersados en ángulos altos en un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), es químicamente sensible y una muestra con una disposición cristalina definida no es necesariamente un requisito. La capacidad de STEM de generar estos diferentes niveles de contraste se conoce comúnmente como *Z-contrast*; la dependencia del contraste es aproximadamente como Z^2 , Z correspondiente al peso atómico del elemento que causó la dispersión de los electrones. [45]

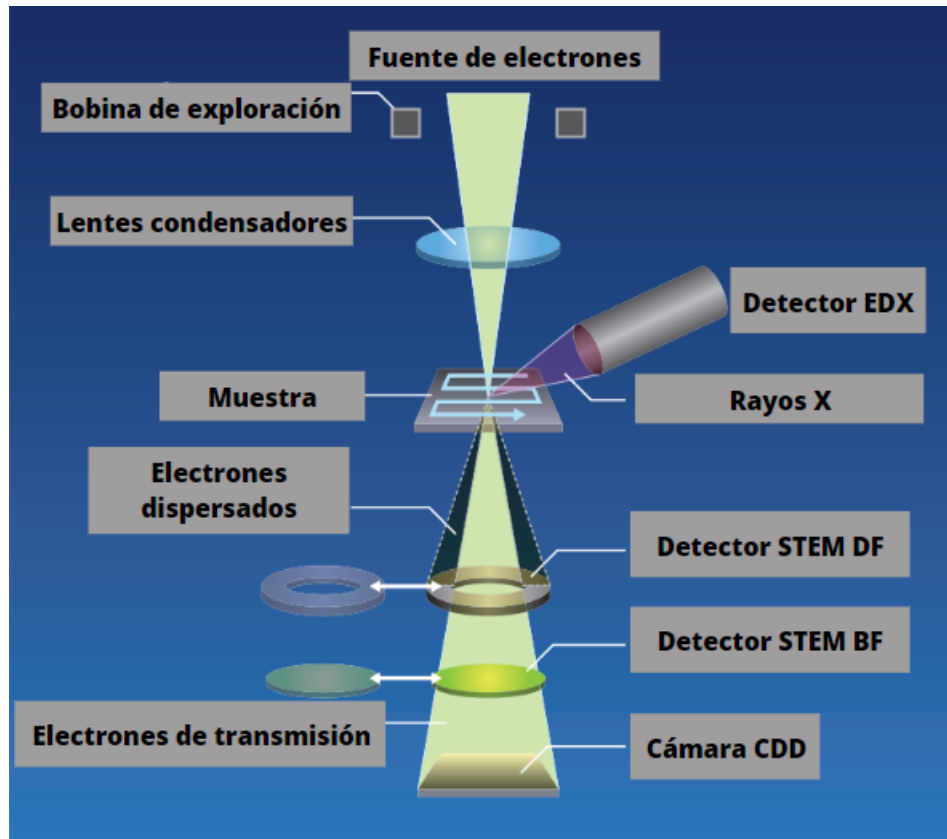


Figura 4.8: Esquema de las partes básicas de un microscopio electrónico de transmisión

UV-VIS

Además de la estructura y la morfología del material, las propiedades electrónicas son otra característica importante de los materiales que se puede determinar mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

La espectroscopia UV-VIS es una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o en blanco. Esta propiedad está influenciada por la composición de la muestra, lo que puede proporcionar información sobre qué hay en la muestra y en qué concentración.

Este equipo debe contar con una fuente constante capaz de emitir luz en una amplia gama de longitudes de onda. Comúnmente se usa una sola lámpara de xenón como fuente de luz de alta intensidad para los rangos UV y visible. En caso contrario se usan dos lámparas, una de tungsteno o halógena para la luz visible y otra de deuterio

para la luz ultravioleta. [13] La información de espectroscopia UV-Vis se puede pre-

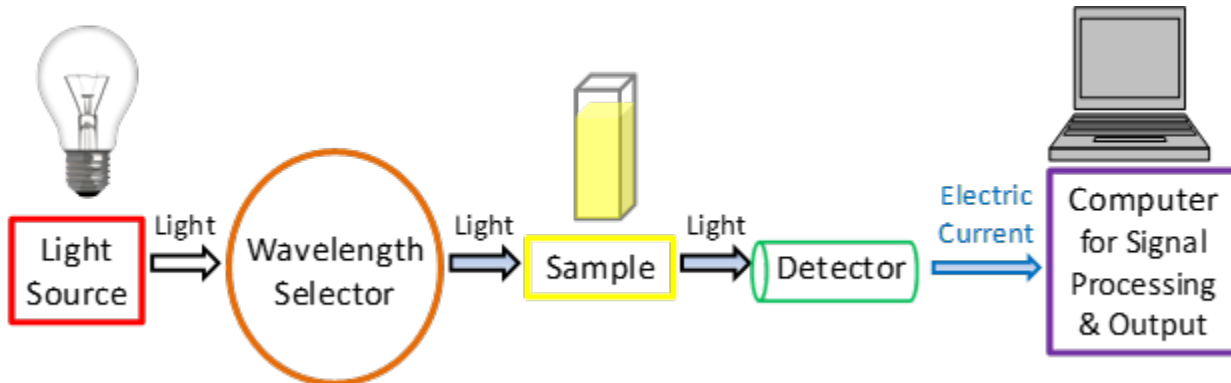


Figura 4.9: Esquema simplificado de los componentes principales en un UV-Vis

sentar como un gráfico de absorbancia, densidad óptica o transmitancia en función de la longitud de onda. Sin embargo, la información se presenta más a menudo como un gráfico de absorbancia en el eje vertical y longitud de onda en el eje horizontal x.

Raman

La espectroscopía Raman se da por un fenómeno de dispersión inelástica de la luz por la materia, fue descubierta por el físico Chandrasekhar Raman en 1922. Dicha dispersión se da por los cambios energéticos en los momentos vibracionales o rotacionales de las moléculas que son excitadas al incidir la luz sobre ellas.

Para que pueda ocurrir el efecto Raman es necesario irradiar un láser monocromático de alta potencia, ya que la intensidad de la radiación Raman producida representa únicamente un 0.001 % de la intensidad de la fuente, la radiación del láser utilizado puede pertenecer a la región visible o infrarroja. La excitación que provoca la radiación incidente lleva a las moléculas hasta un nivel virtual de mayor energía y a una posterior re-emisión de un fotón de menor o mayor energía al de la fuente (dispersión inelástica), por ello el espectro Raman presenta dos tipos de emisión conocidos como difusión Stokes (menor frecuencia) y Anti-stokes (mayor frecuencia), los espectros obtenidos de estas emisiones son altamente sensitivos a las propiedades químicas y físicas de los materiales. La espectroscopia Raman es una técnica de vibración molecular; de

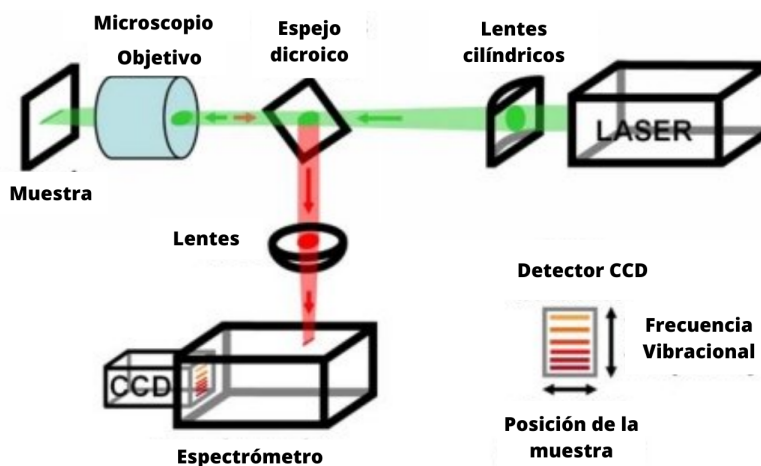


Figura 4.10: Esquema del espectrómetro Raman

tal manera, si consideramos que una molécula está compuesta por n átomos, entonces esta tiene $3n$ grados de libertad, seis de los cuales son de traslación y rotación de la molécula misma. Esto permite que se tengan $3n-6$ grados de libertad vibracional. Los modos vibracionales son usualmente dados por nombres descriptivos como “estiramiento”, “flexionamiento”, “tijereo”, “mecimiento” y “torcimiento”. La asignación de los picos de intensidad correspondiente a modos vibracionales se describe al notar que los enlaces covalentes de las moléculas no son rígidos, son más bien parecidos a resortes que pueden ser estirados, encogidos y flexionados. A temperaturas ordinarias, estos enlaces vibran en una diversidad de maneras y las energías vibracionales de las moléculas pueden ser asignadas a niveles cuánticos de la misma manera como sus estados electrónicos. 7

4.2. Métodos computacionales

Con el fin de realizar el estudio computacional del Zirconato de Estroncio ($SrZrO_3$) se ejecutaron simulaciones basadas en la mecánica cuántica. Para este propósito, se utilizó el software de Quantum Espresso.

Quantum ESPRESSO es un conjunto integrado de códigos informáticos de código abierto basados en la teoría funcional de la densidad, ondas planas y pseudopotenciales. Esto nos permite obtener optimizaciones estructurales de los materiales y poder determinar algunas propiedades como el Bandgap, estructura de bandas, densidad de estados y parámetros de la celda. A lo largo de este capítulo, se describe dicha teoría, los fundamentos básicos y elementos necesarios para el desarrollo y comprensión de las simulaciones realizadas.

4.2.1. Principios de la mecánica cuántica

Los electrones son partículas muy pequeñas y no pueden ser explicadas correctamente ni siquiera de manera cualitativa por medio de la mecánica clásica. La mecánica clásica se encarga de describir el comportamiento de una partícula a partir de su posición inicial, momento y las fuerzas que actúan sobre esta. Cuando nos referimos a situaciones macroscópicas, todas estas propiedades pueden ser obtenidas con un alto grado de precisión, sin embargo, todo cambia cuando empezamos a estudiar fenómenos más pequeños.

En la mecánica cuántica mediante el principio de incertidumbre de Heisenberg, sabemos que no podemos medir simultáneamente y con infinita precisión la posición de una partícula y momento. Estos datos son muy importantes a nivel atómico por lo que la mecánica cuántica se concentra en resolver la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo.

4.2.2. Ecuación de *Schrödinger*

En 1926 *Schrödinger* propuso una ecuación que representó el inicio de la mecánica cuántica moderna. El estado de mínima energía de una partícula o sistema de partículas se representa mediante la función de onda independiente del tiempo $\Psi(\tau)$. Mediante la determinación de la función de onda y la integración del cuadrado de la misma ($\psi * \psi$) podemos obtener la probabilidad de encontrar un electrón en un punto determinado del sistema. Es entonces que, la ecuación de Schrodinger en su forma

independiente del tiempo en una dimensión está descrita como: 47

$$\hat{H}\Psi(x) = E_n\Psi(x) \quad (4.4)$$

En donde E_n es el valor de energía permitido conocido como eigenvalor y \hat{H} es el operador hamiltoniano que representa la energía total del sistema. El operador es un símbolo matemático que nos indica que debe ser llevada a cabo una operación especificada sobre un cierto número o una función en este caso.

El operador Hamiltoniano para una partícula en una dimensión está definido de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.5)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \quad (4.6)$$

En donde \hat{p} es el operador del momento, m es la masa y \hbar es la constante de planck dividida entre 2π .

Si las soluciones a esta ecuación son generadas sin referencia a datos experimentales, los métodos son llamados usualmente ab initio (a primeros principios).

Como tal, la función de onda no tiene un significado físico, es el módulo de esta la que nos da la densidad de probabilidad. Para que esta función sea adecuada, es necesario que cumpla con ciertos requisitos:

- Ψ debe tener una correspondencia uno a uno con las coordenadas que la definen.
- La función debe ser continua y su derivada también, esta última puede ser por partes.
- No puede tener valores infinitos en ningún espacio real.

Cuando hablamos del sistema químico más simple a estudiar, es decir del átomo de Hidrógeno, esta ecuación funciona con un alto grado de precisión comparado con los resultados obtenidos por Bohr. Sin embargo, el uso de esta ecuación se comienza a complicar cuando hablamos de sistemas con más de una partícula. La complejidad de la solución de la ecuación de Schrodinger empieza desde la descripción del ope-

rador Hamiltoniano. Si se toman en cuenta solo las interacciones electrostáticas y desacoplando las coordenadas de los núcleos y electrones mediante la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede obtener la siguiente ecuación: [18]

$$\hat{H} = T_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (4.7)$$

En donde:

- T_n representa la energía cinética de los núcleos
- \hat{T}_e representa la energía cinética de los electrones
- \hat{V}_{e-e} representa la energía potencial de repulsión entre electrones
- \hat{V}_{n-e} representa la energía potencial de atracción electrostática entre núcleos y electrones
- \hat{V}_{n-n} representa la energía potencial de repulsión electrostática entre núcleos

A partir de aquí, la única forma de poder resolver un sistema tan complejo es a partir de aproximaciones. Una de las aproximaciones más usadas y conocida es la de Born-Oppenheimer.

4.2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

En 1927 Max Born y J. Robert Oppenheimer propusieron la aproximación matemática más conocida en dinámica molecular. Específicamente, supone que las funciones de onda de los núcleos atómicos y los electrones en una molécula pueden tratarse por separado, basándose en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Debido a la mayor masa relativa de un núcleo en comparación con un electrón, las coordenadas de los núcleos en un sistema se aproximan como fijas, mientras que las coordenadas de los electrones son dinámicas. De esta manera la energía cinética de los núcleos es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es una constante.

Esto permite resolver la parte electrónica con las posiciones nucleares como parámetros, y la superficie de energía potencial resultante forma la base para resolver el movimiento nuclear. [11]

La ecuación 4.7 se reduce a:

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (4.8)$$

Aún con esta simplificación del hamiltoniano, es difícil encontrar Ψ debido a la naturaleza de los electrones. Por ejemplo, si dos \bar{e} del mismo spin intercambian posiciones, Ψ debe cambiar de signo según el principio de exclusión de Pauli. De la misma manera, cada electrón es afectado por el movimiento de otro electrón del sistema y así sucesivamente, a esto se le conoce como propiedad de correlación.

4.2.4. Teoría del Funcional de la densidad

La teoría de la densidad del funcional surge en 1964 con Hohenberg y Kohn, quienes plantearon que, para una molécula con un estado fundamental no degenerado, tanto la energía del estado fundamental como la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están definidas por la densidad de probabilidad. Hohenberg y Kohn propusieron dos teoremas que dieron paso a la construcción de un modelo simple en donde se describe al sistema como un conjunto de núcleos clásicos y partículas individuales que reproducen el comportamiento de los electrones. [1] A continuación se describen estos dos teoremas:

La prueba de la existencia

“El potencial externo $V_{ext}(r)$ es un funcional único de $\rho(r)$ y debido a que V_{ext} determina completamente el operador Hamiltoniano \hat{H} , la energía del estado base del sistema, a polielectrónico es también un funcional único de $\rho(r)$ ”

Esto nos quiere decir que si determinamos la densidad del estado fundamental, es posible calcular el potencial externo y que sólo es posible asociar un potencial externo a una densidad electrónica. Con estos datos, es posible conocer el número de electrones, las cargas atómicas y sus posiciones.

Principio variacional

Para determinar que la densidad que se obtiene es aquella correspondiente a la del estado base, podemos usar el principio variacional. Este método se utiliza para aproximar el estado base ϕ_0 , es decir aquel estado con la menor energía del sistema E_0 .

“Un funcional universal para la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(r)$ puede ser definido y es válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(r)$. Para cualquier $V_{ext}(r)$ particular, la energía de estado base exacta del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $\rho(r)$ que minimiza el funcional es la densidad de estado base $\rho(r)$ exacta”

Aproximación de Kohn-Sham

Los teoremas propuestos de Hohenberg-Kohn dieron pie a la construcción de una teoría de muchos cuerpos a partir de la densidad electrónica y se complementaron con la aproximación de Kohn-Sham para poder plantear las ecuaciones que dan solución a este problema.

La aproximación de Kohn-Sham para el estado fundamental se basa en dos supuestos:

- La densidad del estado fundamental exacta se puede representar mediante la densidad del estado fundamental del sistema auxiliar de partículas no interactuantes.
- El hamiltoniano auxiliar se elige para que tenga el operador de energía cinética habitual y un potencial local efectivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ que afecte a un electrón de espín σ en un punto \vec{r}

Kohn y Sham propusieron introducir orbitales en el problema de tal manera que la energía cinética se pueda calcular de forma sencilla y con buena precisión, dejando una pequeña corrección residual que se maneja por separado. Para entender de qué se trata y lo que hicieron Kohn y Sham, es conveniente comenzar con la fórmula exacta del estado fundamental.

$$T = \sum_i^N n_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (4.9)$$

La energía total del funcional de un sistema de muchas partículas interactuando puede ser descrita como:

$$E_{KS}[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (4.10)$$

En donde $T_{KS}[n]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes y V_{ext} es el potencial externo provocado por el núcleo y cualquier otro campo externo (se supone que es independiente del spín). $E_{Hartree}$ es la interacción de Coulomb de la densidad electrónica consigo misma. $E_{xc}[n]$ es la energía del funcional de intercambio y correlación. E_{II} es la energía de interacción de los núcleos.

En términos del funcional de Hohenberg-Kohn (F_{HK}), Exc se puede escribir como

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_{KS}[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (4.11)$$

o

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (4.12)$$

Entonces, $E_{xc}[n]$ es la diferencia de las energías de interacción cinética e interna del sistema de muchos cuerpos que interactúan con las del sistema ficticio de partículas independientes con interacciones electrón-electrón reemplazadas por la energía de Hartree. En donde, F_{HK} toma en cuenta todas las energías internas, cinética y potencial del sistema electrones interactuantes tal como lo muestra la ecuación [4.13](#).

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (4.13)$$

Esta ecuación debe ser universal por construcción ya que la energía cinética y la energía de interacción de las partículas son funcionales solo de la densidad.

Utilizando el principio variacional en la ecuación 4.10 se aplica la regla de la cadena y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}')} = \frac{\partial T_s}{\partial \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}')} + \left[\frac{\partial E_{II}}{\partial n(\vec{r}', \sigma)} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r}', \sigma)} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r}', \sigma)} \right] \frac{\partial n(\vec{r}', \sigma)}{\partial \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}')} = 0 \quad (4.14)$$

Recordemos que:

$$\frac{\partial T_s}{\partial \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}')} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}'); \quad \frac{\partial n^\sigma(\vec{r}')}{\psi_i^{\sigma*}(\vec{r}')} = \psi_i^\sigma(\vec{r}') \quad (4.15)$$

Y utilizando el método de Lagrange para manejar las restricciones tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^{\sigma*}} \left\{ E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{j=i}^{N^\sigma} \epsilon_j^\sigma \left(\int d^3r |\psi_i^\sigma(\vec{r}')|^2 - 1 \right) \right\} = 0 \quad (4.16)$$

A partir de esto podemos obtener la ecuación de Schrodinger de tipo Kohn-Sham:

$$(H_{KS}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}') = 0 \quad (4.17)$$

Donde ϵ_i^σ son los eigenvalores del hamiltoniano efectivo H_{KS} .

Con:

$$H_{KS}^\sigma(\vec{r}') = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}') \quad (4.18)$$

$$V_{KS}^\sigma(\vec{r}') = V_{ext}(\vec{r}') + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r}', \sigma)} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r}', \sigma)} = V_{ext}(\vec{r}') + V_{Hartree}(\vec{r}') + V_{xc}^\sigma(\vec{r}') \quad (4.19)$$

Resolviendo estas ecuaciones es posible encontrar la densidad y energía del estado base del sistema con una precisión que va a estar definida por las aproximación de E_{xc} . Actualmente no existe una ecuación universal para este funcional de intercambio-correlación, pero se han desarrollado distintos funcionales como lo son: LDA, PBE,

GGA, B3LYP, PBE0, etc. Cada uno de estos toman distintas consideraciones, que deben estudiarse para determinar que funcional es más adecuado para un sistema dado. [27], [21]

4.2.5. Quantum espresso: sistemas periódicos

Las simulaciones computacionales de las distintas estructuras de $SrZrO_3$ se realizaron con el programa de Quantum espresso en el Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada (LAVIS).

Quantum Espresso es un software que contiene una variedad de métodos y algoritmos basados en el modelado químicamente realista de materiales mediante la resolución del problema de la teoría funcional de la densidad (*DFT*) usando un conjunto de bases de ondas planas (*PWS*) y pseudopotenciales para determinar las interacciones electrón-núcleo. Además, los códigos se construyen utilizando condiciones de contorno periódicas, lo que implica el uso de sistemas cristalinos infinitos.

El tipo de simulaciones que pueden ser realizadas por Quantum Espresso son: [22]

- Cálculo de los orbitales y energías de Kohn-Sham (KS) para sistemas periódicos aislados o extendidos, y de sus energías en estado fundamental (Conocido comúnmente como cálculo del campo autoconsistente SCF).
- Optimizaciones estructurales completas de los grados de libertad microscópicos (coordenadas atómicas) y macroscópicos (celda unitaria), utilizando fuerzas de Hellmann-Feynman y tensiones (Conocido como cálculo de relajación ya sea relax o vc-relax).
- Estado fundamental de sistemas magnéticos o polarizados por espín, incluido el acoplamiento de espín-órbita y el magnetismo no colineal.

Todas estas ecuaciones planteadas por la DFT se vuelven menos complicadas si se resuelven en términos de k (vector de onda que describe el momento). A partir de aquí surgen las funciones $e^{ik \cdot r}$ que son llamadas ondas planas y dependen de vectores k dentro del espacio recíproco. [51].

Una de las metodologías ocupadas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es a través de la expansión de los orbitales KS $\psi_{i,k}$ en términos de un set de funciones. Se pueden utilizar muchos tipos de funciones como conjunto base. Pero su desempeño depende de la complejidad del problema y del costo computacional para una descripción precisa del funcional de densidad.

El teorema de Bloch entonces establece que no es necesario calcular la función de onda para cada uno de los electrones en el espacio, sino que es suficiente conocer la solución para la celda unitaria. Y de esta manera se puede definir una fórmula general para la función de onda en un potencial periódico, tomando en cuenta que la función periódica puede ser descrita como una serie de Fourier

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} \sum_G C_{k+G} e^{iG \cdot r} \quad (4.20)$$

En donde, $C_k(G)$ corresponden a los coeficientes de Fourier y $G = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$ (vectores recíprocos). A pesar de esto, es necesario limitar el problema electrónico a una serie finita de estados de Bloch. Mediante el uso de las funciones de onda en un número infinito de puntos k en la primera zona de Brillouin.

Pseudopotenciales

Los electrones internos, a diferencia de los electrones de valencia, apenas participan en una interacción química y no cambian significativamente durante la interacción. Por lo tanto, si el estado de un electrón del núcleo se considera químicamente inerte, entonces podemos aproximar el potencial expresando solo los electrones de valencia. De esta manera, se pueden utilizar de manera eficiente los recursos informáticos con un efecto mínimo en la precisión del cálculo. El potencial creado en este proceso se llama pseudopotencial. 35

Energía de corte

Mediante el teorema de Bloch, se determinó que la función de onda de un electrón en un potencial periódico puede ser extendido en un conjunto de base de ondas planas.

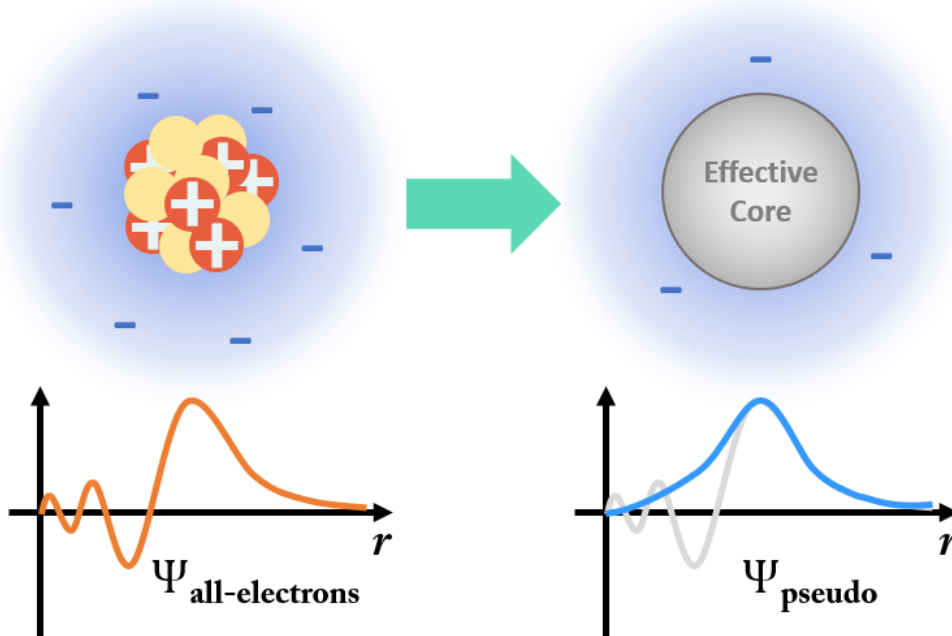


Figura 4.11: Comparación de una función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo (naranja) contra la del pseudopotencial (azul).

Como ya se mencionó, a partir del vector \mathbf{G} obtenemos una representación de la función de onda con precisión infinita. Sin embargo, en la práctica los coeficientes $C_k(G)$ de la función de onda disminuyen con el incremento de $|k + G|$, por lo que esta extensión de ondas planas puede ser cortada de manera efectiva por un número finito de miembros.

En Quantum espresso, se limitan todas las ondas con una energía cinética menor que una energía de corte dada. Esta energía de corte se suele representar en Rydberg (Ry).¹

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k + G|^2 < E_{cut} \quad (4.21)$$

En resumen, E_{cut} se utiliza para establecer el número de ondas planas el cálculo de la DFT. De forma que, mientras mayor sea el número de ondas planas la precisión del cálculo se mejora, pero requiere costo computacional más elevado. Por lo tanto, se debe establecer el corte de energía cinética máxima para ajustar el número de ondas planas con una alta precisión, pero con un adecuado tiempo de cálculo.

¹1 Ry= 13.6 eV= 0.5 a.u.

Convergencia

En la figura [4.12](#) se muestra un diagrama del cálculo de campo autoconsistente que realiza Quantum espresso en cada simulación. Los pasos base a seguir para este cálculo son:

- Se propone un valor inicial de ρ .
- Se calculan los potenciales en función a la ρ_{in} .
- Se resuelve la ecuación de Kohn-Sham.
- Se calcula la densidad de salida ρ_{out} .
- Se verifica la convergencia
- Si no converge, se parte del valor ρ_{out} y se vuelve a hacer el cálculo.
- Si converge, se procede a calcular la propiedades deseadas (Densidad de estados, Estructura de bandas, Fuerzas, etc).

4.2.6. VESTA

Como apoyo para poder visualizar los patrones de difracción teóricos a partir de la información recopilada en Quantum Espresso, se utilizó el software de VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis). VESTA es un sistema de visualización 3D para modelos estructurales, datos volumétricos y morfologías cristalinas. Una variedad de cantidades físicas, como densidades de electrones, densidades de longitudes de dispersión coherente (densidades nucleares), funciones de onda y los potenciales electrostáticos pueden superponerse a las estructuras atomísticas y la morfología externa de los cristales. Los objetos (átomos, enlaces, poliedros de coordinación, isosuperficies, etc.) se pueden rotar, escalar y traducir rápidamente en tres dimensiones, especialmente en presencia de tarjetas gráficas compatibles con el conjunto de instrucciones OpenGL. La escalabilidad de VESTA es muy alta; nos permite tratar con un número prácticamente ilimitado de objetos, como átomos, enlaces,



CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF)

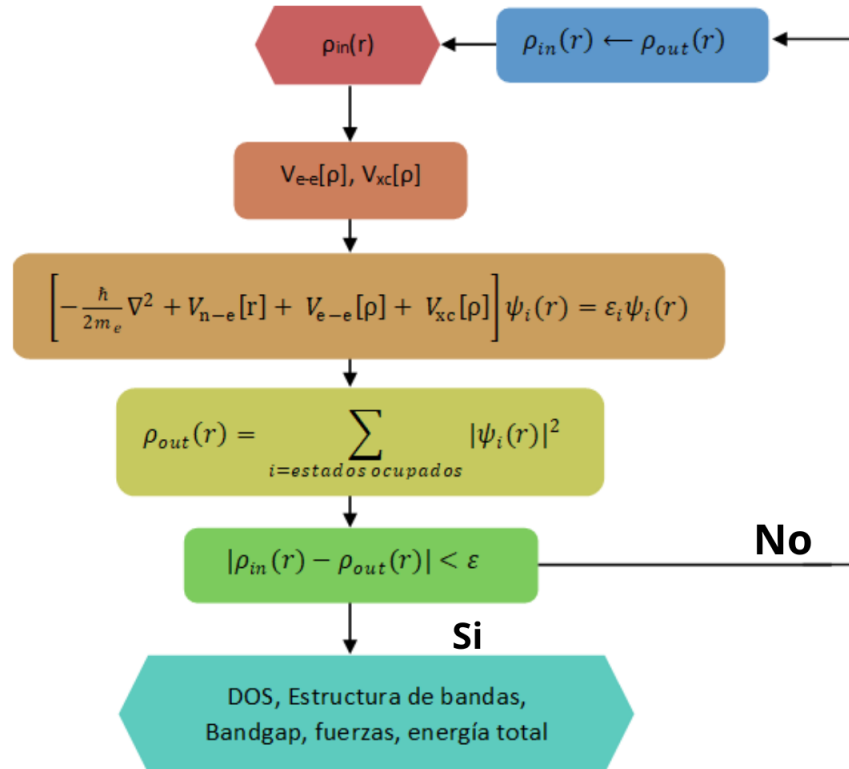


Figura 4.12: Diagrama de flujo de un ciclo de campo autoconsistente general para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

poliedros y polígonos en isosuperficies, siempre que la capacidad de memoria sea suficiente. [40]

5 Metodología

5.1. Desarrollo Experimental

5.1.1. Materiales

Para la síntesis por vía solvotermal del $SrZrO_3$ se utilizaron los siguientes compuestos: $Sr(NO_3)_2$ al 99+ % de Sigma Aldrich, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ al 98 % de Sigma Aldrich y CTAB de Sigma Aldrich.

Como agentes precipitantes se usaron: KOH al 87 % de J.T. Baker, NaOH al 98.6 % de J.T. Baker y LiOH al 98 % de Sigma Aldrich.

5.1.2. Síntesis

El $SrZrO_3$ se realizó mediante una síntesis solvotermal. Se utilizó un solvente de agua y etanol en una relación 2:1.

Antes de iniciar el proceso de síntesis, todos los reactivos se pesaron cuidadosamente a valores calculados de masa (g) para lograr productos estequiométricos. En la tabla 5.1 se muestran los gramos utilizados de cada reactivo. En la figura 5.1 se muestra un diagrama del proceso de síntesis. Los reactivos iniciales (R.I.) se disolvieron en 54

	Reactivos	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	g a utilizar(g)
R.I.	$Sr(NO_3)_2$	211.63	99	2.13
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	322.26	98	3.28
A.D.	CTAB	364.46	85.58	0.364

Tabla 5.1: Datos de los reactivos para la síntesis del $SrZrO_3$

Agente precipitante	Peso molecular (g/mol)	Pureza(%)	Molaridad (M)
NaOH	39.99	98.6	1
KOH	56.11	87	1
LiOH	41.96	98	1

Tabla 5.2: Agentes precipitantes usados para la síntesis del $SrZrO_3$

mL de una solución de agua destilada en un vaso Pyrex aplicando agitación constante a temperatura ambiente hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente se colocaron 27 mL de etanol y el agente dispersante (A.D.) CTAB para reducir la adherencia de las partículas. Se mantuvo en agitación constante por 30 minutos más. Por último, se agregó el agente precipitante (NaOH, LiOH o KOH) a una concentración de 1 M. Conforme fue agregado el agente precipitante se fue dando el proceso de nucleación y condensación. El producto total se colocó en un frasco sellado (autoclave) para posteriormente introducirlo a un horno. En la tabla 5.3 se muestra el tiempo, temperatura y agente precipitante usado para la reacción solvotermal de cada síntesis.

Nombre	Precusores	A.P.	A.D.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
JM1	$Sr(NO_3)_2$ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.01 moles	NaOH 1M	CTAB al 10 %	100	24
JM2				140	24
JM3				200	24
JM4				140	12
JM5				140	36
JM6				140	72
JM7		KOH 1M		140	24
JM8		LiOH 1M		140	24
JM9		KOH 1M		200	72

Tabla 5.3: Condiciones usadas para la síntesis solvotermal del $SrZrO_3$

Una vez finalizado el proceso solvotermal, se dejó que el autoclave se enfriara naturalmente hasta temperatura ambiente. El producto de la síntesis que se precipitó fue recuperado y centrifugado a 6000 rpm por 5 min. Después el producto se introdujo en un horno a 100°C para secarlo durante 24h. Finalmente el $SrZrO_3$ ya seco es molido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino de color blanco. La mitad del polvo se colocó en un tubo eppendorf para futuras caracterizaciones y la otra mitad

se calcinó en un horno a 1000°C durante 5 h en atmósfera de aire para eliminar los materiales orgánicos y el agua ocluida para mejorar la estructura cristalina del material. Una vez terminado, se permitió que el autoclave se enfriara de forma natural a temperatura ambiente. Finalmente, el compuesto calcinado se molió nuevamente y se reservó para su futura caracterización.

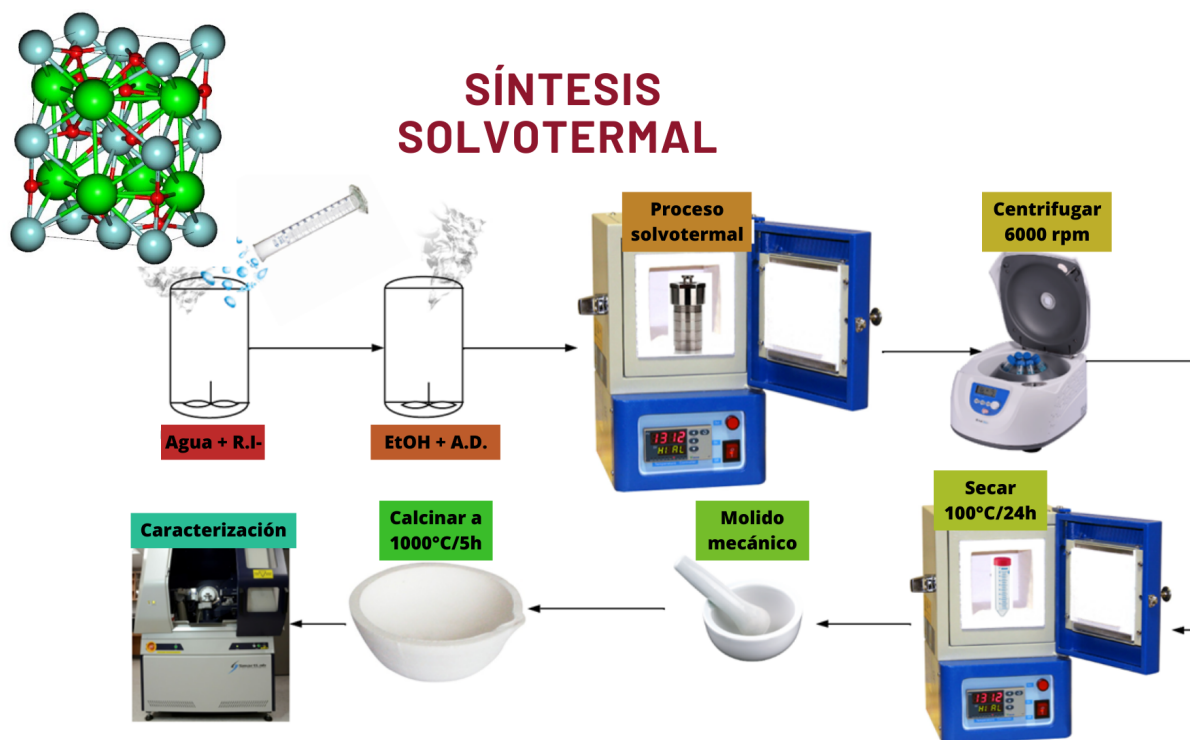


Figura 5.1: Esquema del proceso de síntesis solvotermal del SrZrO_3 con un tratamiento de calcinado a 1000°C

5.2. Simulación

5.2.1. Quantum Espresso

El presente trabajo se orientó a estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del sistema de SrZrO_3 realizando cálculos de energía total de primeros principios dentro de la teoría del funcional de densidad local. Con este fin, se desarrolló la metodología para la optimización geométrica de tres materiales de SrZrO_3 en estructura cúbica $Pm\bar{3}m$, ortorrómbica $Pbnm$ y tetragonal I_4/mcm . Los archivos de

entrada, para los cálculos de simulación fueron obtenidos a través de la plataforma de Materials Project.

Las simulaciones computacionales de las distintas estructuras de $SrZrO_3$ se realizaron con el programa de Quantum espresso en el Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada (LAVIS).

Como primer paso, se obtuvieron los archivos de entrada ¹ con todos los datos de las estructuras (Parámetro de red, tipo de estructura cristalina, posiciones atómicas, etc.) a través de la página de Materials Project. Dentro de esta se seleccionaron aquellas correspondientes al ID: mp-4387(Ortorrómbica), mp-3323(cúbica) y mp-5075 (Tetragonal) tal como se muestra en la figura 5.2). En este estudio mediante el código

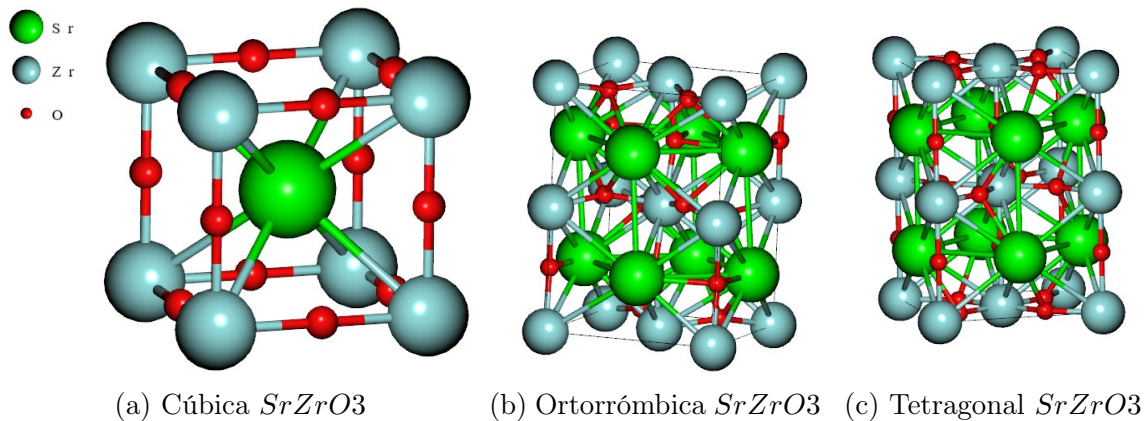


Figura 5.2: Estructuras cristalinas de la perovskita de $SrZrO_3$ imagen generada por Burai y obtenidas a través de Materials Project. El color verde corresponde a los átomos de Estroncio, el azul a los de Zirconio y el rojo a los de Oxígeno.

de Quantum Espresso basado en la teoría del funcional de la densidad con una base de ondas planas y utilizando un funcional de gradiente generalizado se llevó a cabo la optimización geométrica de la estructura tipo $SrZrO_3$.

Al inicio de los cálculos se realizaron dos pruebas de convergencia: un ajuste en el tamaño de la función de onda de prueba y en el número de puntos de alta simetría. Esto con el fin de obtener una estructura optimizada a través del estado de mínima energía. Esta estructura nos permite realizar operaciones más complejas, con una alta precisión, pero con menor tiempo de cálculo.

¹Archivos mostrados en la sección de anexos

Función de onda de prueba

En los archivos de entrada, en la sección de `&System`, se procedieron a realizar variaciones en la función de onda de prueba (Figura 5.3). Se corrieron 10 cálculos modificando la magnitud de la función de onda que produce la densidad de prueba `ecutwfc`, desde 10 Ry hasta 100 Ry mediante el comando `pw.x`. Este procedimiento se realizó de la misma forma para las tres estructuras.

```

&SYSTEM
  a                = 4.19759e+00
  degauss          = 1.00000e-02
  ecutrho          = 2.25000e+02
  ecutwfc          = 1.00000e+01
  tbrav            = 1
  nat              = 5
  nspin            = 2
  ntyp             = 3
  occupations      = "smearing"
  smearing         = "gaussian"
  
```

Figura 5.3: Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: Variación de `ecutwfc`

Puntos de alta simetría

Una vez obtenida la convergencia de la función de onda de prueba, se realizaron variaciones para ajustar el número de puntos de alta simetría (kpoints). Específicamente, en esta parte se varió el número de kpoints en la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco empleando el método de mallas Monkhorst-Pack (MP), el cual emplea vectores primitivos en el espacio recíproco ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$) que están definidos a partir de los vectores primitivos en el espacio real ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) como se muestra en las ecuaciones 5.1, 5.2, 5.3:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (5.1)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (5.2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (5.3)$$

Las variaciones de la malla se realizaron desde 1x1x1 hasta 8x8x8 para el caso de la estructura cúbica, 1x1x1 hasta 8X8X1 para la ortorrómbica y tetragonal. Nuevamente se usó el comando de pw.x para realizar las simulaciones.

```

&ELECTRONS
  conv_thr           = 1.00000e-06
  electron_maxstep  = 200
  mixing_beta       = 4.00000e-01
  startingpot       = "atomic"
  startingwfc       = "atomic+random"
/

K_POINTS {automatic}
3 3 3 0 0 0 ←
ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62000 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Zr 91.22400 Zr.pbe-nsp-van.UPF
O 15.99940 O.pbe-nsp-van.UPF

```

Figura 5.4: Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: variación de kpoints

Optimización estructural

Una vez obtenidos los parámetros de convergencia, se procedió a realizar el cálculo de densidad electrónica $n(r)$ de las estructuras.

$SrZrO_3$ cúbica

En el caso de la estructura cúbica se realizó la convergencia del parámetro de red haciendo variaciones desde 4.17Å-4.69Å con respecto al valor predefinido por Materials Project.

Para poder realizar el cálculo en Quantum Espresso se definió en la sección de *&Control* el tipo de cálculo a *scf*. Se procedió a ejecutar el comando pw.x en la consola para cada simulación (Figura 5.5). Una vez obtenidos los cálculos de energía

```

&CONTROL
  calculation = "scf" ←
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
/

&SYSTEM
  a = 3.39759e+00 ←
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 4.00000e+01
  ibrav = 1
  nat = 5
  nspin = 2
  ntyp = 3
  occupations = "smearing"
  smearing = "gaussian"

```

Figura 5.5: Archivo de entrada de la estructura cúbica del $SrZrO_3$: variación de parámetro de red

de cada simulación se procedió a graficar y a hacer un ajuste utilizando la ecuación de Birch-Murnaghan por medio del programa `ev.x`, que se encuentra integrado en Quantum Espresso. En la figura 5.6 se muestra un ejemplo del archivo que se genera por `ev.x` del $SrZrO_3$ cúbico. Posteriormente se utilizó un script², el cual es ejecutado

```

# equation of state: murnaghan.          chisq = 0.58800-05
# V0 = 489.64 a.u.^3, k0 = 1835. kbar, dk0 = 8.83 d2k0 = 0.000 emin = -268.97
# V0 = 72.56 Ang^3, k0 = 183.5 GPa
#####
# Vol.      E_calc      E_fit      E_diff      Pressure      Enthalpy
# a.u.^3    Ry          Ry          Ry          GPa           Ry
#####
399.56      -268.75367      -268.75264      -0.00103      104.34        -265.91961
431.11      -268.89937      -268.90273      0.00336       43.18         -267.63399
464.28      -268.96231      -268.96128      -0.00103       12.46         -268.56914
499.11      -268.97301      -268.97001      -0.00300       -3.23         -269.08275
535.64      -268.95244      -268.95071      -0.00174       -11.38        -269.36679
573.91      -268.91359      -268.91489      0.00131        -15.67        -269.52503
613.95      -268.86555      -268.86876      0.00321        -17.97        -269.61548
655.82      -268.81347      -268.81565      0.00218        -19.21        -269.67006
699.56      -268.76067      -268.75741      -0.00327        -19.90        -269.70693

```

Figura 5.6: Ejemplo de archivo de salida generado a partir de `ev.x` del $SrZrO_3$ cúbico

en la terminal mediante los siguientes comandos:

²Los archivos se encuentran en la sección de anexos

- `chmod u+x script.sh`
- `./script.sh`

El `./script.sh` se ejecutó proporcionando cuatro argumentos, en el siguiente orden: parámetro de red, módulo de bulk o volumétrico, derivada de BM y energía mínima. Mediante este comando se creó un archivo con los datos para graficar el ajuste. De esta manera se obtuvo el valor del parámetro de red “*a*” de la estructura cúbica.

Para finalizar se realizó el cálculo “*relax*” en Quantum espresso mediante el comando `pw.x`, modificando en la sección `&Control calculation = “relax”` (Figura 5.7), para optimizar las posiciones atómicas del sistema.

```
&CONTROL
  calculation = "relax" ←
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
  disk_io= "none"
/
```

Figura 5.7: Descripción de la sección de control de un archivo de entrada de una estructura cúbica del $SrZrO_3$ para el cálculo *relax*

Estructura Ortorrómica y Tetragonal

Para el caso de las estructuras ortorrómica y tetragonal, se modificó en la sección de `&Control calculation = “vc - relax”` (5.8), se procedió a calcular la densidad electrónica ($n(r)$) usando el algoritmo BFGS mediante el comando `pw.x` se obtuvieron los parámetros de red y posiciones atómicas optimizadas (de menor energía).

```
&CONTROL
  calculation = "vc-relax" ←
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
  disk_io= "none"
/
```

Figura 5.8: Descripción de la sección de control de un archivo de entrada de una estructura ortorrómica del $SrZrO_3$ para el cálculo *vc - relax*

Obtención propiedades electrónicas

Estructura de bandas

Con los datos optimizados, se calculó la estructura de bandas de cada uno de los materiales mediante la siguiente metodología:

1. Usando el comando pw.x se realizó un cálculo tipo "scf"
2. Usando el comando pw.x se realizó un cálculo tipo "nscf"
3. Usando el comando pw.x se realizó un cálculo tipo "bands"
4. Usando el comando bands.x se realizó un cálculo empleando el archivo bands.in
5. Usando el comando plotband.x se obtuvo el diagrama de bandas con el archivo plotband.in

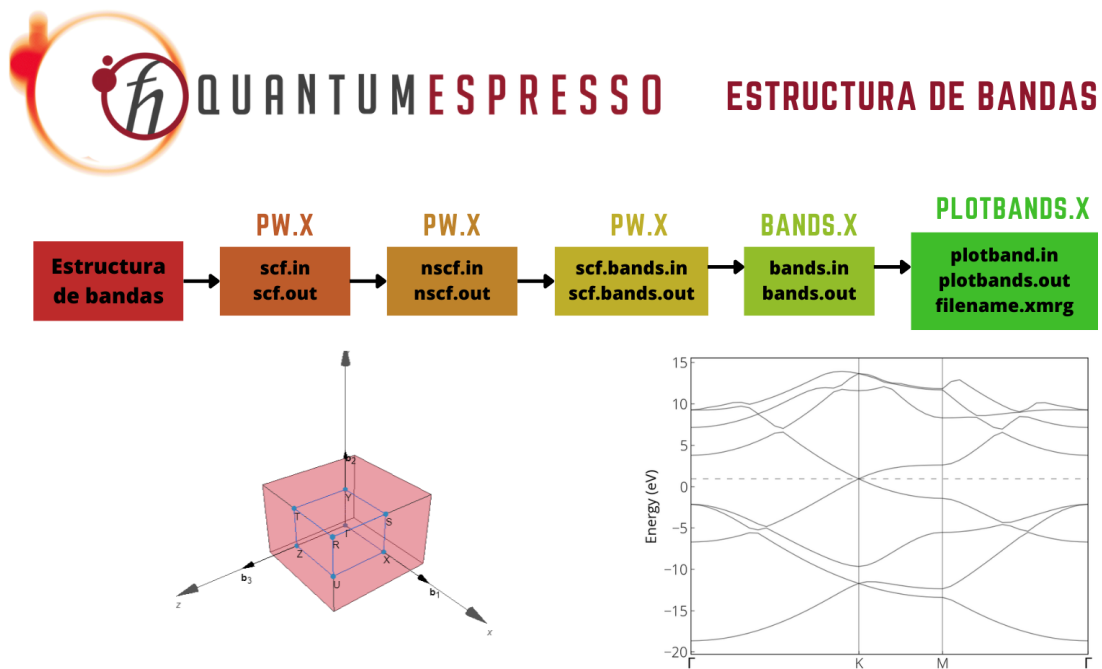


Figura 5.9: Diagrama para el cálculo de estructura de bandas con los nombres de los archivos de entrada y salida

Densidad de Estados

Para el cálculo de DOS se siguió la metodología señalada en la figura 5.10, para la obtención del diagrama de DOS fue necesario ocupar un software graficador, en este caso se utilizó Origin.

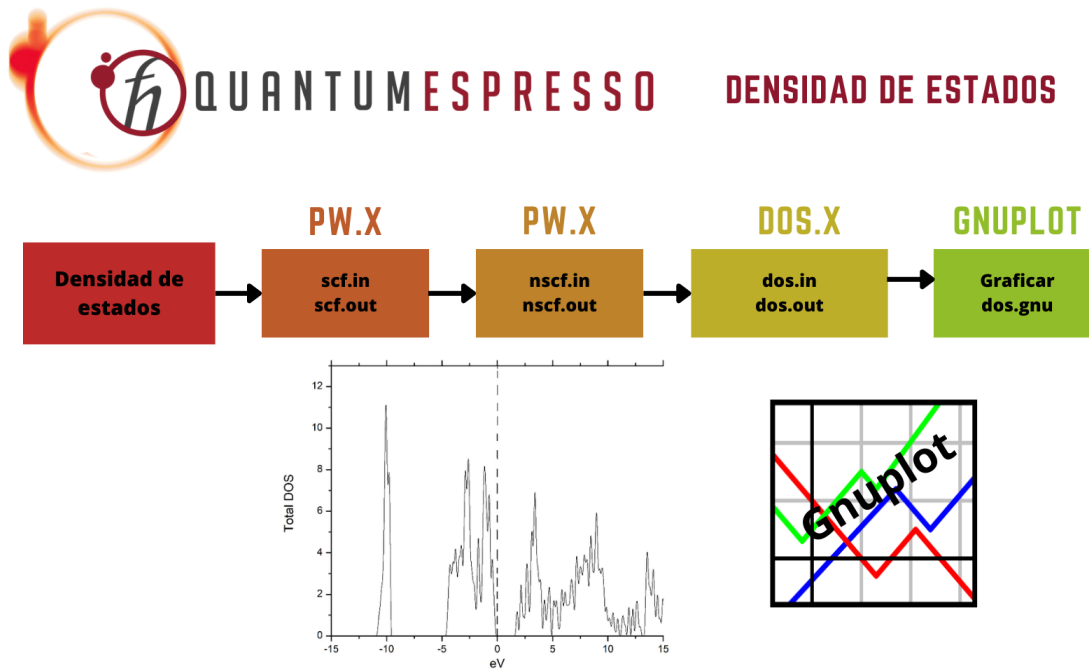


Figura 5.10: Diagrama para el cálculo de densidad de estados con los nombres de los archivos de entrada y salida

Bandgap

Para el cálculo de Bandgap, se modificó el archivo de entrada en la sección de *&Control calculation = "scf"* y se introdujeron en la sección de *&System* los términos *nbnb*, *occupations* y *smearing*, tal como se muestra en la figura 5.11. Una vez realizado el cálculo, se obtuvieron los datos del nivel más alto ocupado y más bajo desocupado. Mediante la diferencia de estos dos valores se obtuvo el valor del Bandgap

5.12

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  prefix = "cubicSZO"
  pseudo_dir = "."
  disk_io= "none"
/

&SYSTEM
  a = 4.170925e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 4.00000e+01
  ibrav = 1
  nat = 5
  nbnd = 33
  ntyp = 3
  occupations = "fixed"
  smearing = "gaussian"

```

Figura 5.11: Descripción de un archivo de entrada de una estructura cúbica del $SrZrO_3$ para el cálculo de Bandgap

```

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
highest occupied, lowest unoccupied level (ev): 8.8865 12.5440
total energy = -1075.94096474 Ry
Harris-Foulkes estimate = -1075.94079731 Ry
estimated scf accuracy < 0.00000015 Ry

```

Lowest-Highest = E_g

Figura 5.12: Ejemplo del resultado de una simulación del cálculo de Bandgap

5.2.2. VESTA

Como ya se mencionó, VESTA es un programa de visualización 3D para modelos estructurales. Además de ser gratuita, la facilidad de uso de su plataforma nos permite obtener patrones de difracción a partir de la información de las posiciones atómicas y parámetros de red de un material dado.

De acuerdo con la metodología seguida en la sección anterior se pudieron obtener, entre otros datos, los parámetros de red de la celda así como, las posiciones de los átomos que la conforman.

Una vez obtenidos estos datos, se procedió a introducir los datos de la estructura ortorrómbica del $SrZrO_3$. Mediante la herramienta *Utilities* → *Powder Diffraction Pattern*

(5.13) Estos datos fueron extraídos y comparados con los obtenidos experimentalmente.

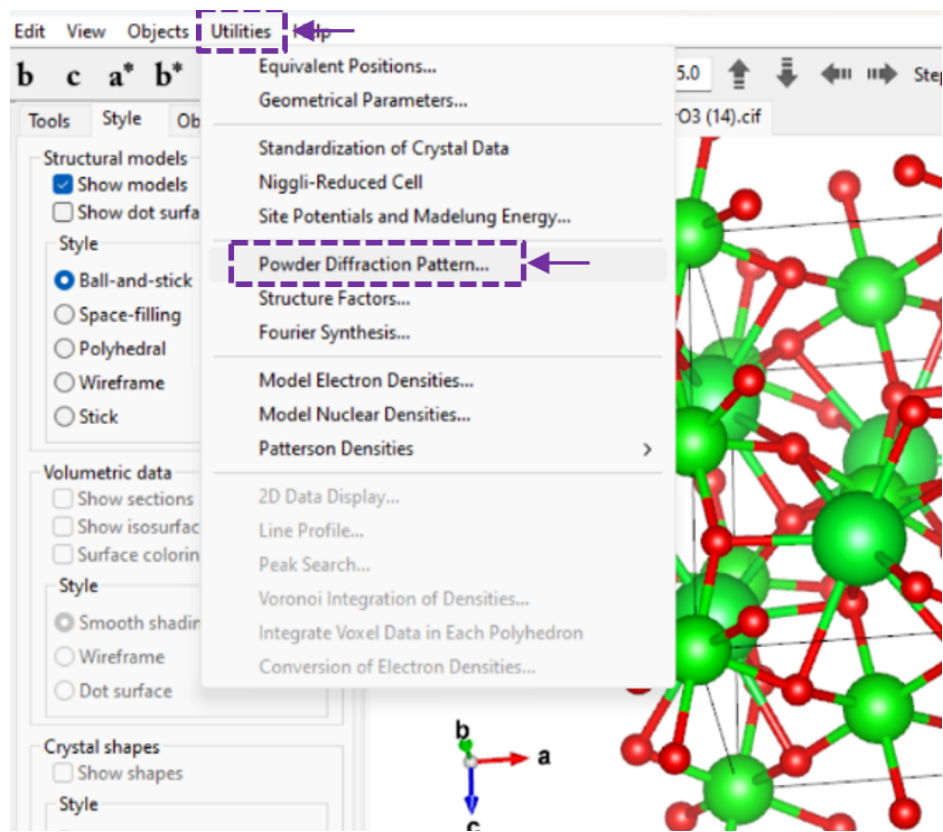


Figura 5.13: Instrucciones para la obtención del difractograma de las estructuras simuladas mediante VESTA

6 Resultados

6.1. Experimental

Se obtuvieron 9 muestras en polvo blanco que fueron reservadas y caracterizadas mediante: Difracción de rayos, Espectroscopia Raman, Espectroscopía UV-VIS y Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido. El nombre y condiciones de cada síntesis se muestran en la tabla [6.1](#). En las secciones consecutivas se describen los resultados obtenidos mediante cada técnica de caracterización

Nombre	Precursores	A.P.	A.D.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
JM1	$Sr(NO_3)_2$ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.01 moles	NaOH 1M	CTAB al 10 %	100	24
JM2				140	24
JM3				200	24
JM4				140	12
JM5				140	36
JM6				140	72
JM7		KOH 1M		140	24
JM8		LiOH 1M		140	24
JM9		KOH 1M		200	72

Tabla 6.1: Condiciones usadas para la síntesis solvotermal del $SrZrO_3$

6.1.1. DRX

Los patrones de difracción de un material dado consisten en la intensidad de la luz difractada por la red del material en función del ángulo 2θ , lo que da como resultado un gráfico de picos estrechos con diferentes intensidades. Es a través de la caracterización de la estructura cristalina del material que puede identificar tanto el compuesto

como su fase. Mediante una base de datos es posible compaginar el difractograma obtenido con una tarjeta estandarizada.

Los patrones DRX de las muestras de $SrZrO_3$ caracterizadas se midieron dentro del rango $[20 - 80]$ con un paso de 2θ de $2^\circ/min$ con centelleo, con un valor de $\lambda=1.54\text{\AA}$ (radiación del cobre).

En la figura [6.1](#) se muestran los resultados obtenidos del $SrZrO_3$ con variaciones de temperatura en la síntesis solvotermal de 100°C (color negro), 140°C (color rojo) y 200°C (color verde). Todas las muestras cristalizaron en la simetría ortorrómbica en el grupo espacial de Pnma. Los picos de difracción observados en las muestras del $SrZrO_3$ coincidieron bien con las referencias de los estándares de difracción de polvo (tarjeta ICDD 00-010-0268), lo que confirma la fase ortorrómbica en el sistema de $SrZrO_3$. Estos picos se pueden indexar como difracciones de los planos (002), (040), (042), (242) y (204).

Continuando con el siguiente set, en la figura [6.2](#) se muestran los difractogramas obtenidos del $SrZrO_3$ realizando variaciones de tiempo en la síntesis solvotermal de 12 h, 24 h, 36 h y 72 h, a temperatura constante de 140°C . Como se puede observar se muestra una mayor intensidad de los picos de difracción conforme aumenta el tiempo de reacción. Todos los picos coinciden con la tarjeta ICDD: 10-0268 correspondiente al $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica. Estos picos se pueden indexar como difracciones de los planos (002), (040), (042), (242) y (204).

La figura [6.3](#) corresponde al set de variaciones del agente precipitante (LiOH, NaOH y KOH). En estos resultados podemos observar una estructura más pura del $SrZrO_3$ en su fase ortorrómbica para el agente precipitante KOH , debido a la ausencia de picos de fases secundarias, y en todos los casos, se determinó que la fase principal obtenida en la síntesis fue ortorrómbica.

En las figuras [6.1](#), [6.2](#) y [6.3](#) podemos observar una difracción presente en $\theta = 28^\circ$. Principalmente se observa en: 100°C JM1, 140°C JM2, 12 h JM4, 36 h JM5, 72 h JM6 y LiOH JM8. Este pico corresponde a una fase de ZrO_2 residual. Para el caso del JM3 ($200^\circ\text{C}/24\text{h}$) y JM7 ($140^\circ\text{C}/24\text{h}/KOH$), este pico ya no se presenta por lo que se considera que las condiciones de temperatura y agente precipitante tienen una

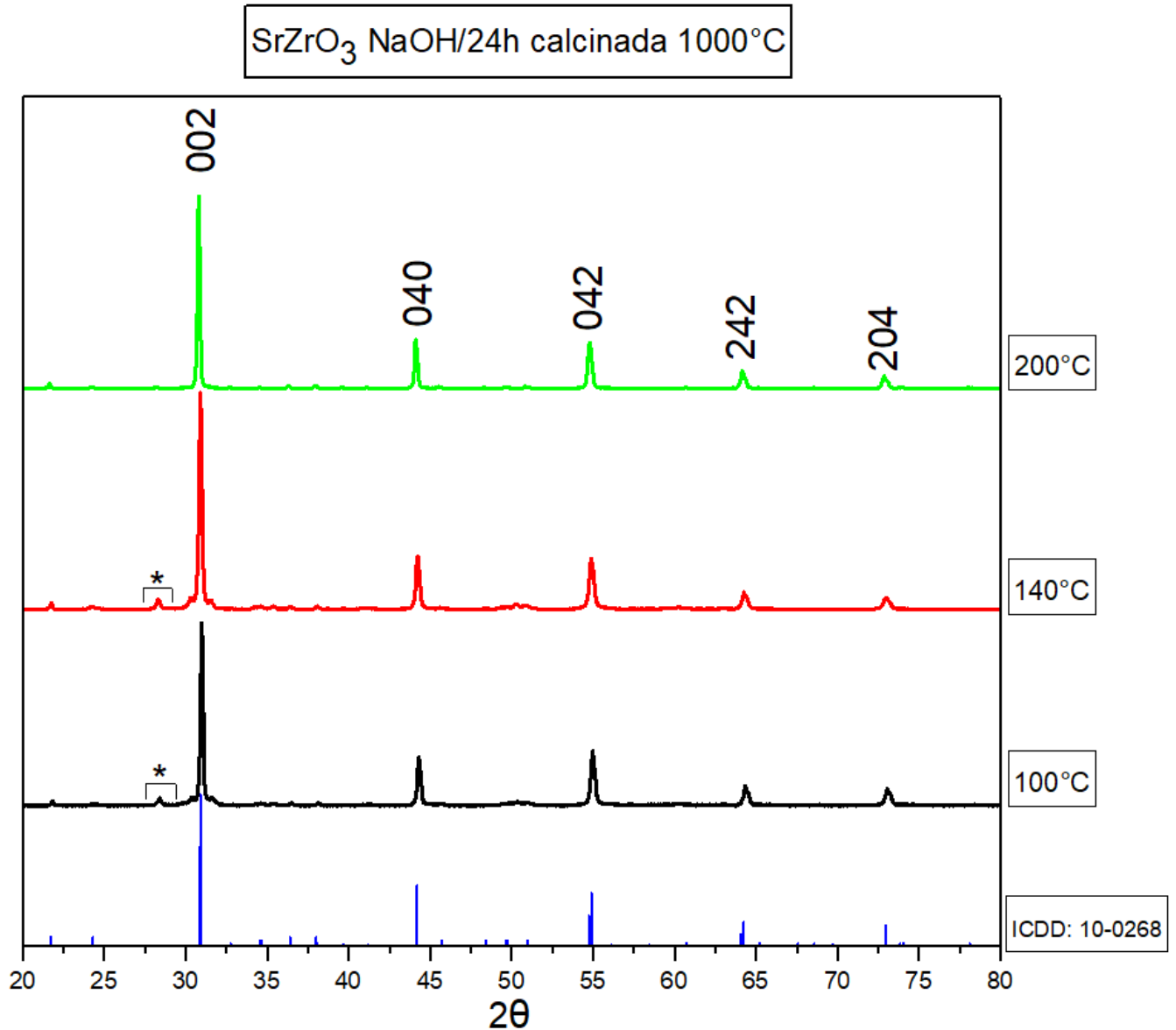


Figura 6.1: Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones de temperatura

mayor influencia en la obtención de un material de $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica más pura.

Mediante los datos obtenidos con la difracción de rayos x, es posible calcular la cristalinidad y el tamaño de cristalito. Para el tamaño de cristalito se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer y la ecuación de Williamson-Hall, la primera toma en cuenta el tamaño de los cristalitos en un material con el ensanchamiento de

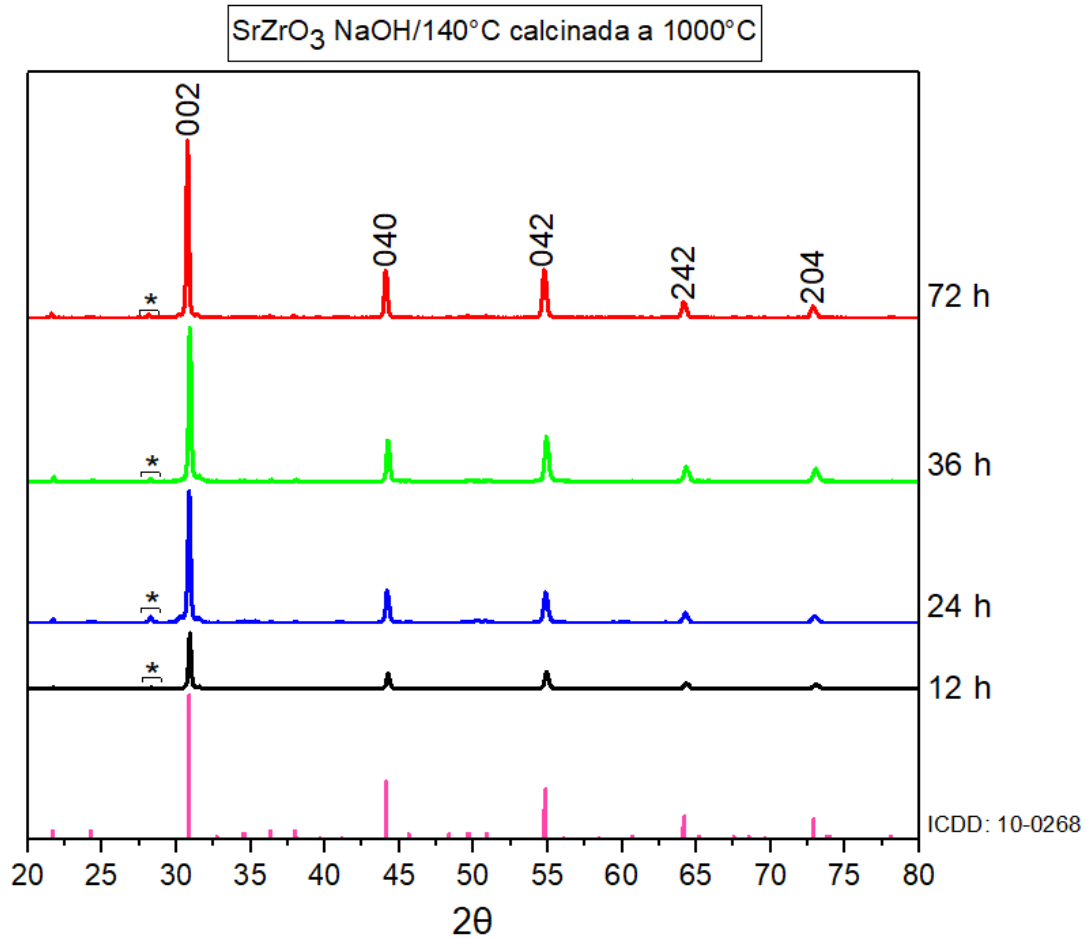


Figura 6.2: Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones de tiempo un pico en un patrón de difracción. A continuación, se muestra la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.1)$$

En donde:

- D = Tamaño de cristalito.
- K = constante de proporcionalidad.
- λ = longitud de onda de la radiación incidente.
- β = ancho de reflexión (FWHM)
- θ = ángulo de la reflexión.

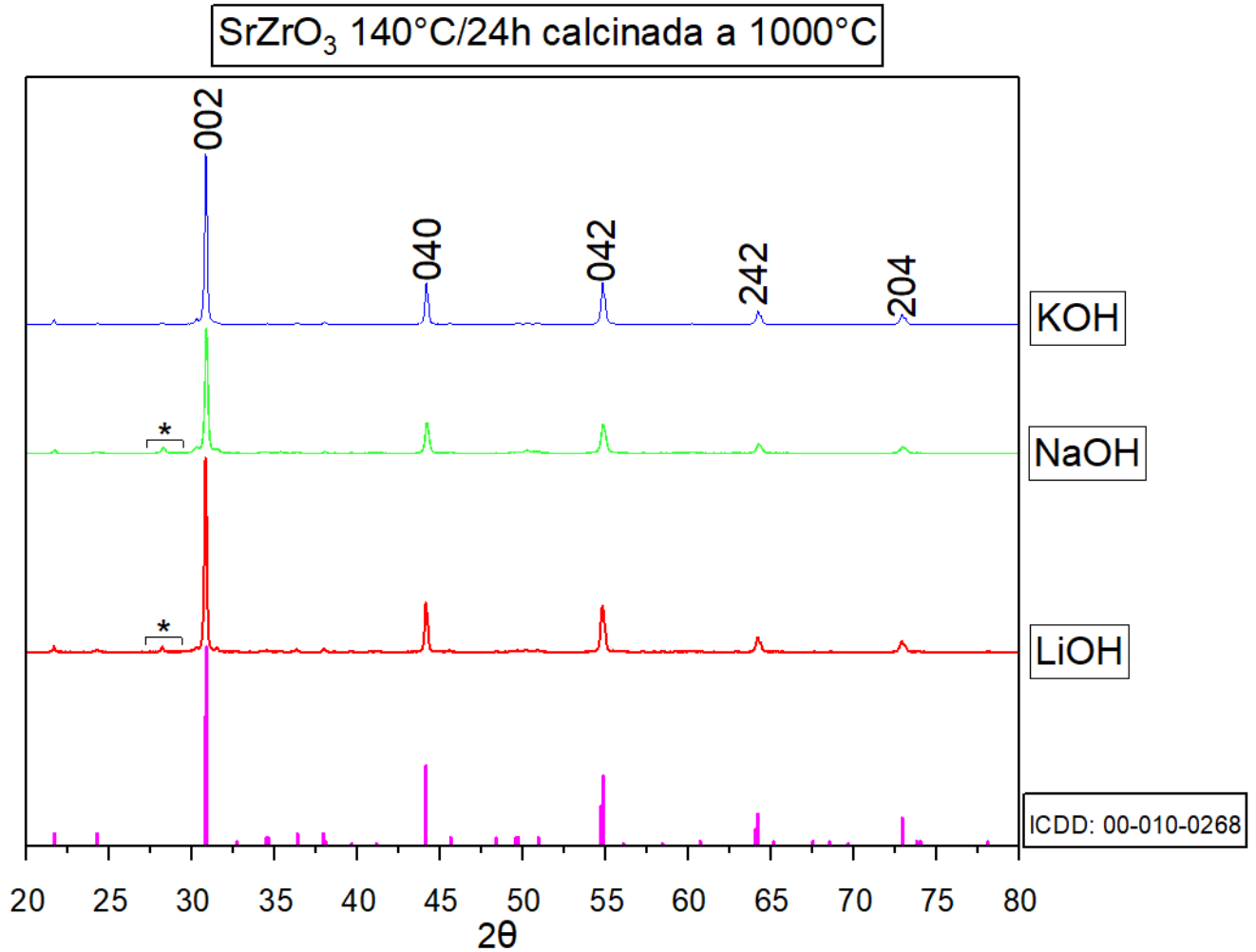


Figura 6.3: Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante

La segunda, se basa en la diferencia existente entre el comportamiento de los efectos que causan el ensanchamiento con el orden de difracción. El método Williamson-Hall esencialmente combina la ecuación de Scherrer con una expresión que determina la deformación aparente obtenida diferenciando la ley de Bragg. De este modo, y como lo muestra la ecuación (6.2), el ensanchamiento total debido a la muestra está formado por dos contribuciones debido al tamaño del cristalito y a las microdeformaciones. [28]

$$(\beta_{instrumental} + \beta_{muestra})\cos\theta = \epsilon\sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (6.2)$$

Para ambas ecuaciones se tomó en cuenta la difracción con la intensidad más alta, la

cual corresponde al plano (0 0 2).

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenido para cada síntesis.

	Muestra	Tamaño de cristalito Scherrer (nm)	Tamaño de cristalito W-H (nm)
Temperatura NaOH/24h ↑	JM1 100°C	33.07	28.07
	JM2 140°C	29.14	83.23
	JM3 200°C	35.25	121.69
Tiempo ↓ NaOH/140 °C	JM4 12h	31.23	99.19
	JM2 24h	29.14	83.23
	JM5 36h	32.62	82.28
	JM6 72h	33	92.83
Agente precipitante 24h/140°C ↓	JM8 LiOH	36.32	95.90
	JM2 NaOH	29.14	83.23
	JM7 KOH	34.60	79.57
Agente Precipitante 200 °C/72h	JM3 NaOH	35.25	121.69
	JM9 KOH	45.69	118.70

Tabla 6.2: Resultados del cálculo de tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer y Williamson-Hall $SrZrO_3$

Conforme estos datos, podemos notar una gran diferencia entre los valores obtenidos mediante cada método. La fórmula de Williamson Hall es una forma más avanzada de la ecuación de Scherrer que también considera la tensión en los cristales. Es por tanto que, el método de Williamson Hall es más preciso. Analizando de esta forma los datos obtenidos con la ecuación de Williamson-Hall podemos denotar un aumento en el tamaño de cristalito conforme aumenta la temperatura de síntesis solvotermal lo cual se puede atribuir al incremento de la velocidad de la reacción de deposición conforme se aumenta la temperatura y por tanto los cristalitas crecen más rápido y de un mayor tamaño. En el caso del tiempo se muestra una a tendencia a reducir el tamaño de cristalito, con excepción del JM6 correspondiente a las 72 h el cual aumenta drásticamente. Por último, el agente precipitante mostró una misma tendencia a reducir su tamaño conforme nos desplazamos hacia abajo en la tabla periódica para las dos condiciones propuestas (140°C/24h y 200°C/72h).

Nuevamente usando el difractograma de rayos de X de cada material, se pudo calcular el porcentaje de cristalinidad utilizando el modelo de dos fases, en donde la cristalinidad se determina en principio dibujando un halo amorfo para separar los picos cristalinos de la dispersión amorfa, y calculando la relación de las áreas de los picos cristalinos con el área total.

En la tabla se muestran los resultados obtenidos: De acuerdo con esto, se comprueba

	Muestra	Cristalinidad (%)
Temperatura NaOH/24h ↑	JM1 100°C	72.34
	JM2 140°C	80.59
	JM3 200°C	85.03
Tiempo ↑ NaOH/140 °C	JM4 12h	74.93
	JM2 24h	80.59
	JM5 36h	84.72
	JM6 72h	85.89
Agente precipitante 24h/140°C ↑	JM8 LiOH	79.74
	JM2 NaOH	80.59
	JM7 KOH	84.81
Agente Precipitante 200 °C/72h	JM3 NaOH	85.03
	JM9 KOH	88.86

Tabla 6.3: Resultados del cálculo de porcentaje de cristalinidad del $SrZrO_3$

que el aumento de temperatura incrementa la cristalinidad del material siendo la JM3 de 200°C la que presenta el mayor porcentaje de cristalinidad con respecto a este set. De acuerdo con el tiempo, este influye nuevamente en un incremento de la cristalinidad del material siendo el más cristalino (85.59 %) el correspondiente a 72 h. En este caso la diferencia entre 36 h y 72 h es mínima por lo que es un factor que considerar en cuanto a la viabilidad de aumentar el tiempo de reacción.

Continuando con el agente precipitante a 140 °C por 24h se denota una tendencia a aumentar el % de cristalinidad conforme nos desplazamos hacia abajo en la tabla periódica. En este caso, el $SrZrO_3$ sintetizado con el agente precipitante de KOH presenta el mayor porcentaje de cristalinidad (84.81 %).

A partir de la difracción de rayos x y el cálculo de cristalinidad, se procedió a realizar una síntesis más con las condiciones más ideales para poder obtener un material más “puro” y cristalino. En esta síntesis se utilizaron los parámetros máximo de temperatura y tiempo de las síntesis anteriores, pero se cambió el agente precipitante a KOH. Nuevamente se realizó el mismo cálculo de tamaño de cristalito y porcentaje de cristalinidad y se determinó que entre el JM3 y JM9 este último tenía la mayor cristalinidad de todos los materiales sintetizados con un valor de 88.86%. En la figura 6.4 se muestra la comparación del difractograma de Rayos entre estas dos síntesis. Para estudios posteriores, sería recomendable usar el agente precipitante de KOH para la obtención de una estructura cristalina sin otras fases presentes.

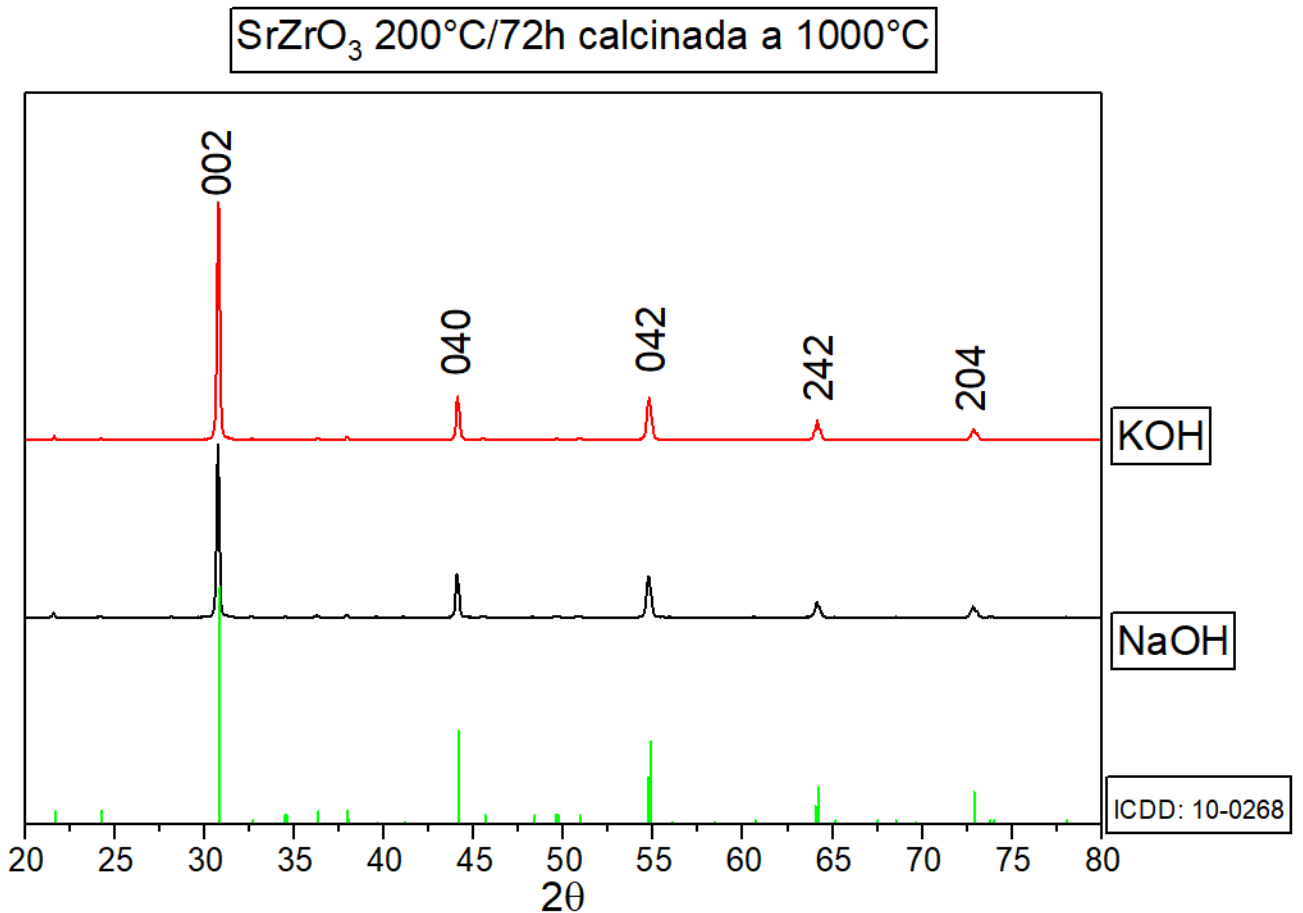


Figura 6.4: Patrón de difracción de rayos X del $SrZrO_3$ a 200°C/72h con variación del agente precipitante

6.1.2. UV-VIS

Los espectros de absorción óptica de todas las muestras se registraron en el rango [200 nm-1000 nm] desde el ultravioleta (UV) hasta el visible y el infrarrojo cercano (NIR). En el proceso de absorción, un fotón excita un electrón de un estado de energía más bajo a uno más alto, lo que se denomina borde de absorción. De los espectros de absorción resultantes se observan comúnmente dos características relevantes:

1. El borde de absorción del material puro.
2. Posibles bandas de absorción pertenecientes a iones dopantes, trazas de impurezas y agua ocluida que revela su existencia dentro de la estructura del huésped

Para poder determinar la banda prohibida mediante UV-VIS, se utiliza un gráfico de Tauc. En su trabajo original, Jan Tauc mostró que el espectro de absorción óptica del germanio amorfo se asemeja al espectro de las transiciones indirectas en el germanio cristalino y propuso una extrapolación para encontrar la banda prohibida óptica de estos estados cristalinos. Por lo general, una gráfica Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (la energía del fotón) en la abscisa (coordenada x) y la cantidad $(\alpha h\nu)^2$ en la ordenada (coordenada y), donde α es el coeficiente de absorción del material. Por lo tanto, la extrapolación de esta región lineal a la abscisa produce la energía de la banda prohibida óptica de un material.

Siguiendo esta metodología se obtuvieron los gráficos mostrados en la figura. En la tabla [6.10](#) se muestra un resumen de los datos recopilados.

De acuerdo con esto, podemos observar una tendencia a aumentar el bandgap conforme la temperatura aumenta, siendo el más bajo el que corresponde a 100 °C y el más alto el de 200 °C. En cuanto al tiempo de reacción, se muestra una disminución del Bandgap siendo más significativa aquella cuyo tiempo de reacción es de 72 h. En el siguiente set, el agente precipitante esta ordenado conforme a la tabla periódica, se puede observar una tendencia a aumentar el bandgap. Esto se puede atribuir a la influencia que tiene el aumento del tamaño del ion (Li, Na, K) en el proceso de la reacción afectando su estructura final y por consiguiente el bandgap.

	Muestra	Temperatura °C	Tiempo (h)	AP	Bandgap (eV)
Temperatura ↓	JM1	100	24	NaOH	5.46
	JM2	140	24	NaOH	5.61
	JM3	200	24	NaOH	5.63
Tiempo ↓	JM4	140	12	NaOH	5.67
	JM2	140	24	NaOH	5.61
	JM5	140	36	NaOH	5.52
	JM6	140	72	NaOH	5.09
Agente precipitante ↓	JM8	140	24	LiOH	5.57
	JM2	140	24	NaOH	5.61
	JM7	140	24	KOH	5.67
Agente Precipitante	JM3	200	72	NaOH	5.63
	JM9	200	72	KOH	5.68

Tabla 6.4: Resumen de los Bandgaps obtenidos por medio de la espectroscopia UV-VIS y el método de Tauc del $SrZrO_3$

Finalmente, entre el JM3 y JM9 fue este último el que poseía un Bandgap más alto con un valor de 5.68 manteniendo la misma tendencia que en el set anterior de aumentar el bandgap conforme aumenta el tamaño del átomo del agente precipitante. De acuerdo con los datos obtenido, el bandgap de los materiales de $SrZrO_3$ sintetizadas se encuentra en su mayoría entre los 5.5-5.6 eV lo cual concuerda con lo reportado en la literatura. 54

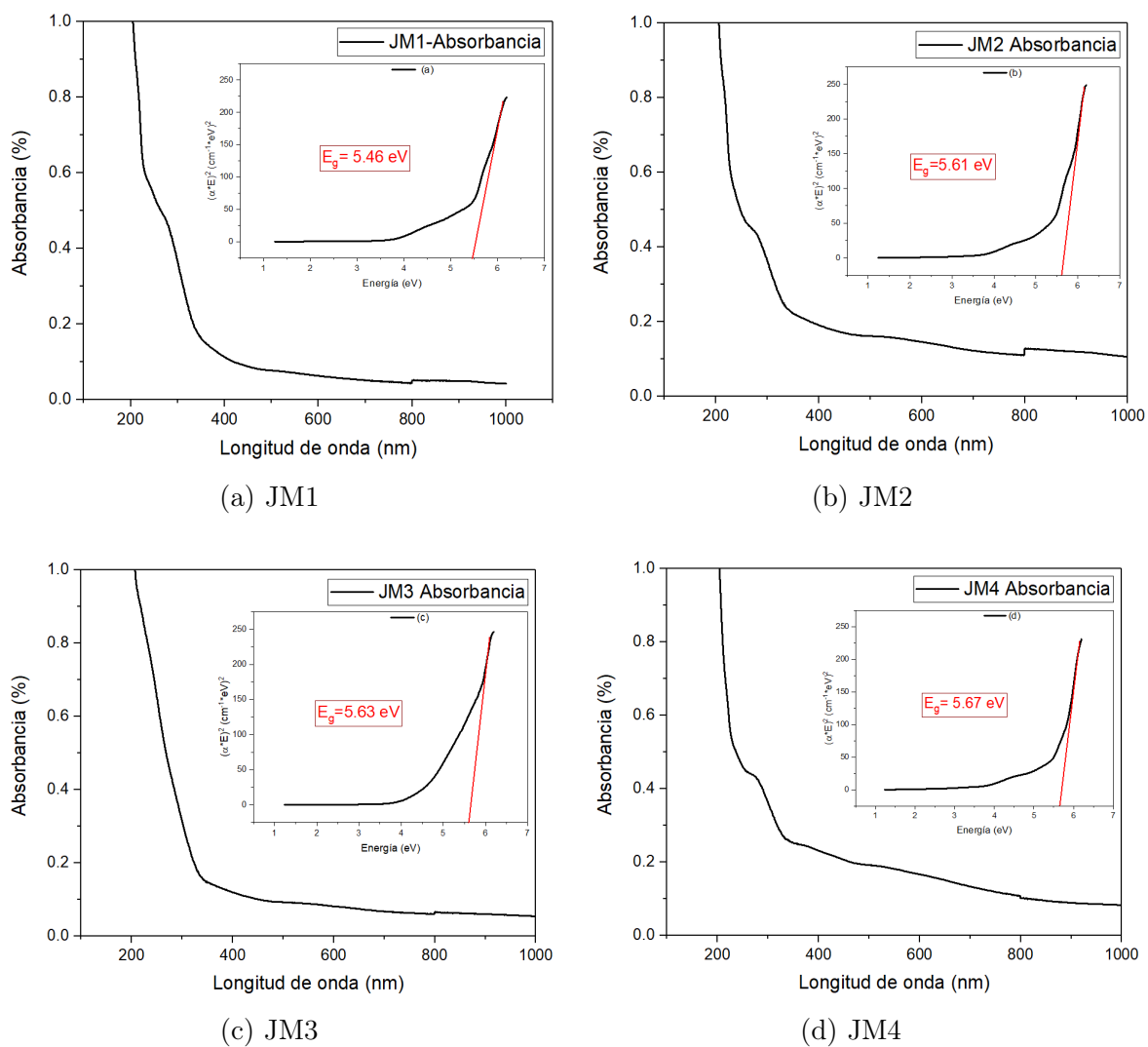


Figura 6.5: Espectros de absorción UV-vis y gráfico de Tauc. (a) JM1 $SrZrO_3$ NaOH 100°C/24h, (b) JM2 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/24h, (c) JM3 $SrZrO_3$ NaOH 200°C/24h, (d) JM4 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/12h

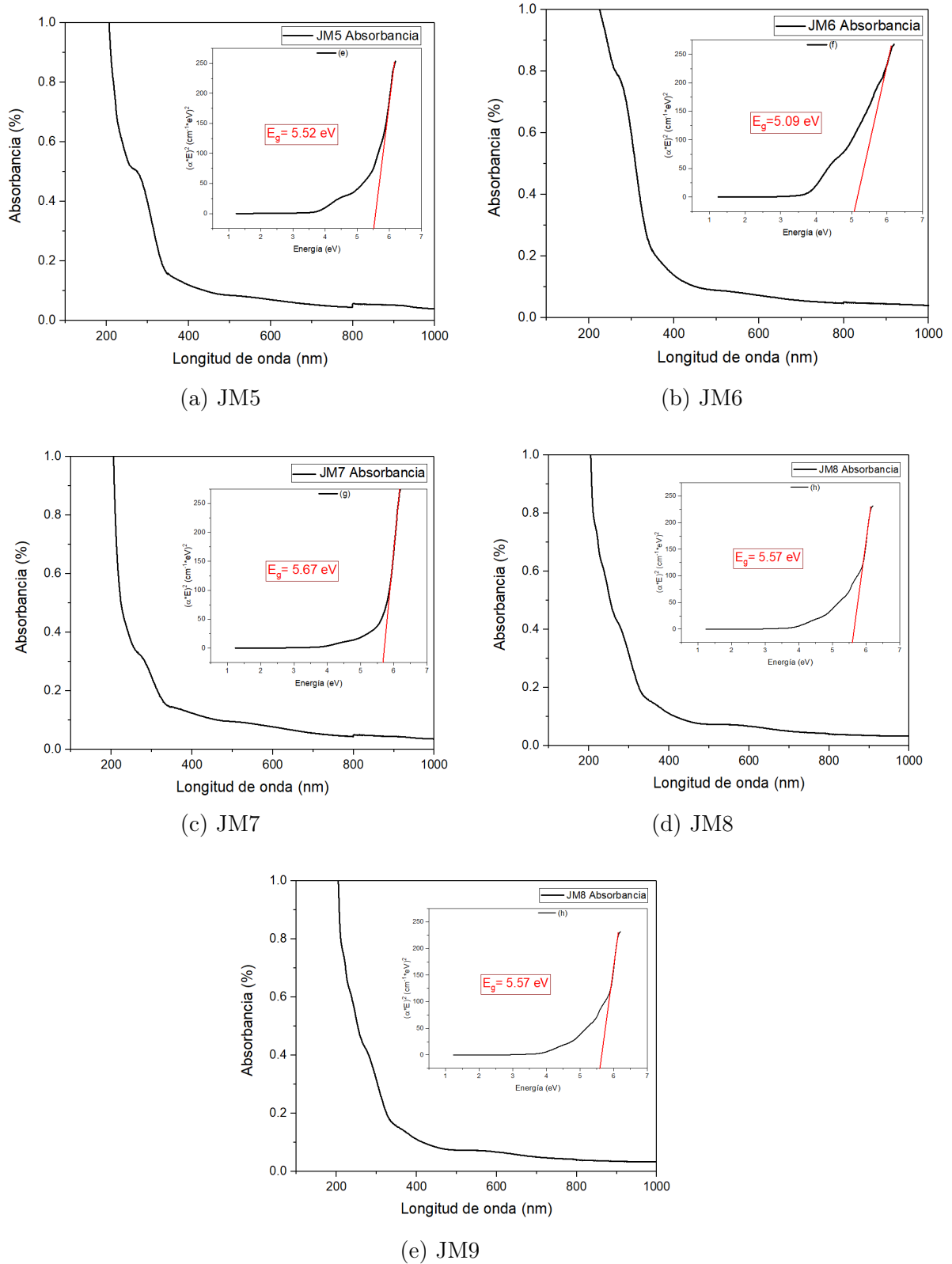


Figura 6.6: Espectros de absorción UV-vis y gráfico de Tauc. (a) JM5 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/36h, (b) JM6 $SrZrO_3$ NaOH 140°C/72h, (c) JM7 $SrZrO_3$ KOH 140°C/24h, (d) JM8 $SrZrO_3$ LiOH 140°C/24h, (f) JM9 $SrZrO_3$ KOH 200°C/72h

6.1.3. Raman

La celda unitaria primitiva de perovskita ortorrómbica (Pnma), tiene cuatro moléculas de ABO_3 (en total 20 átomos), lo que da lugar a 60 modos de vibración de puntos Γ . El análisis de factor de grupos produce los siguientes modos:

$$\Gamma_{Pnma} = 8A_u + 10_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u} + 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (6.3)$$

En donde solo $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$, un total de 24 modos, son activos en Raman. [61] En la figura [6.7] se muestran los resultados obtenidos de la caracterización Raman para el grupo correspondiente a la variación de temperatura. Se muestra una dependencia de algunos picos a disminuir su intensidad conforme la temperatura aumenta (Entre $200-400 \text{ cm}^{-1}$ y $600-700 \text{ cm}^{-1}$), por lo que se considera que estos picos no son característicos de la muestra y pueden ser impureza u otras fases cristalinas presentes en la muestra. Específicamente, en el 380 cm^{-1} se muestra un pico perteneciente a la fase monoclinica del ZrO_2 , el cual también es observado en los resultados de difracción de Rayos X.

En la figura [6.8] se muestran los resultados obtenidos para el caso de 12h, 24h, 36h y 72h. Conforme existe un aumento de tiempo de reacción se observan picos más definidos, pero también con menor intensidad. En todos los casos, podemos denotar los tres picos característicos de la estructura ortorrómbica del $SrZrO_3$ siendo más definidos para aquellas con 36 y 72 horas de reacción. En la línea azul que corresponde a 12 horas de reacción podemos observar un pico entre $1050-1100 \text{ cm}^{-1}$ el cual podría ser el ión peróxido O^{-2} según reportado en otras investigaciones. [?]

El siguiente bloque de espectro Raman corresponde a variaciones del agente precipitante (Figura [6.10]). Todas las muestras fueron sintetizadas por el mismo tiempo y temperatura, sin embargo, se notaron variaciones en los picos observados. Los picos característicos del $SrZrO_3$ se observaron más definidos en aquellas muestras que corresponden al NaOH y LiOH. Entre $100-130 \text{ cm}^{-1}$ para el KOH observamos dos picos, sin embargo, para las otras dos muestras estos picos se solapan entre sí por lo que aparenta ser uno solo. Con respecto al pico perteneciente a la fase monoclinica del

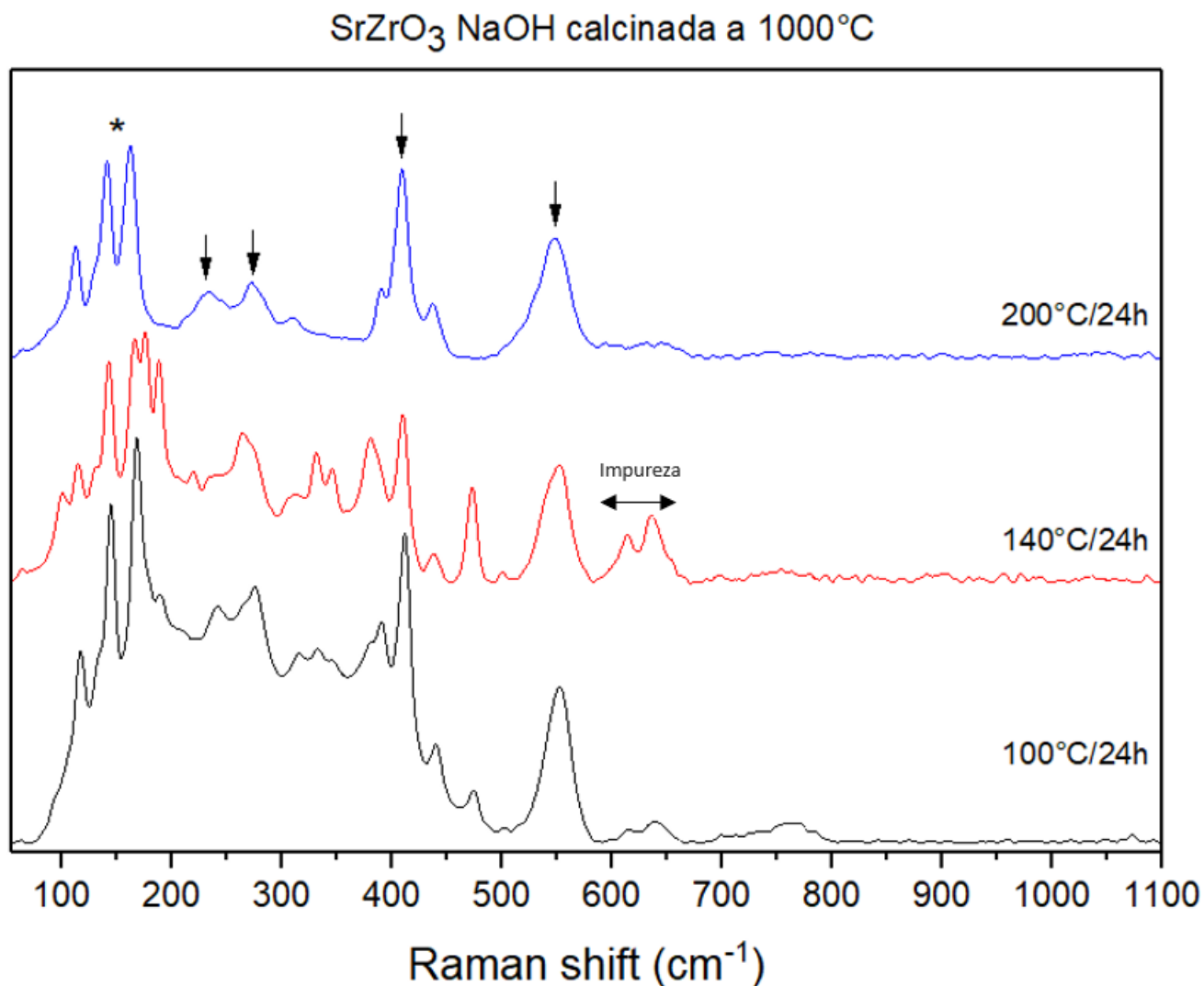


Figura 6.7: Espectro Raman de $SrZrO_3$ a distintas temperaturas de síntesis.

ZrO_2 , se observa en menor medida para el NaOH y LiOH. Adicionalmente, se realizó un segundo bloque comparando nuevamente variaciones del agente precipitante, pero con una temperatura de 200°C por 72 horas. En ambos casos, se obtuvieron los tres picos característicos y la principal diferencia se observó en la presencia de impureza u otros compuestos residuales de ZrO_2 en la muestra con NaOH que pertenece al JM3. Las bandas más anchas y débiles de Raman ubicadas en frecuencias más altas (entre 610-630 cm^{-1} y alrededor de 750 cm^{-1}), podrían atribuirse a características de dispersión de segundo orden resultantes de la superposición de diferentes modos de combinación tal como lo explican en otras síntesis de Zirconatos. [37], [61] A pesar

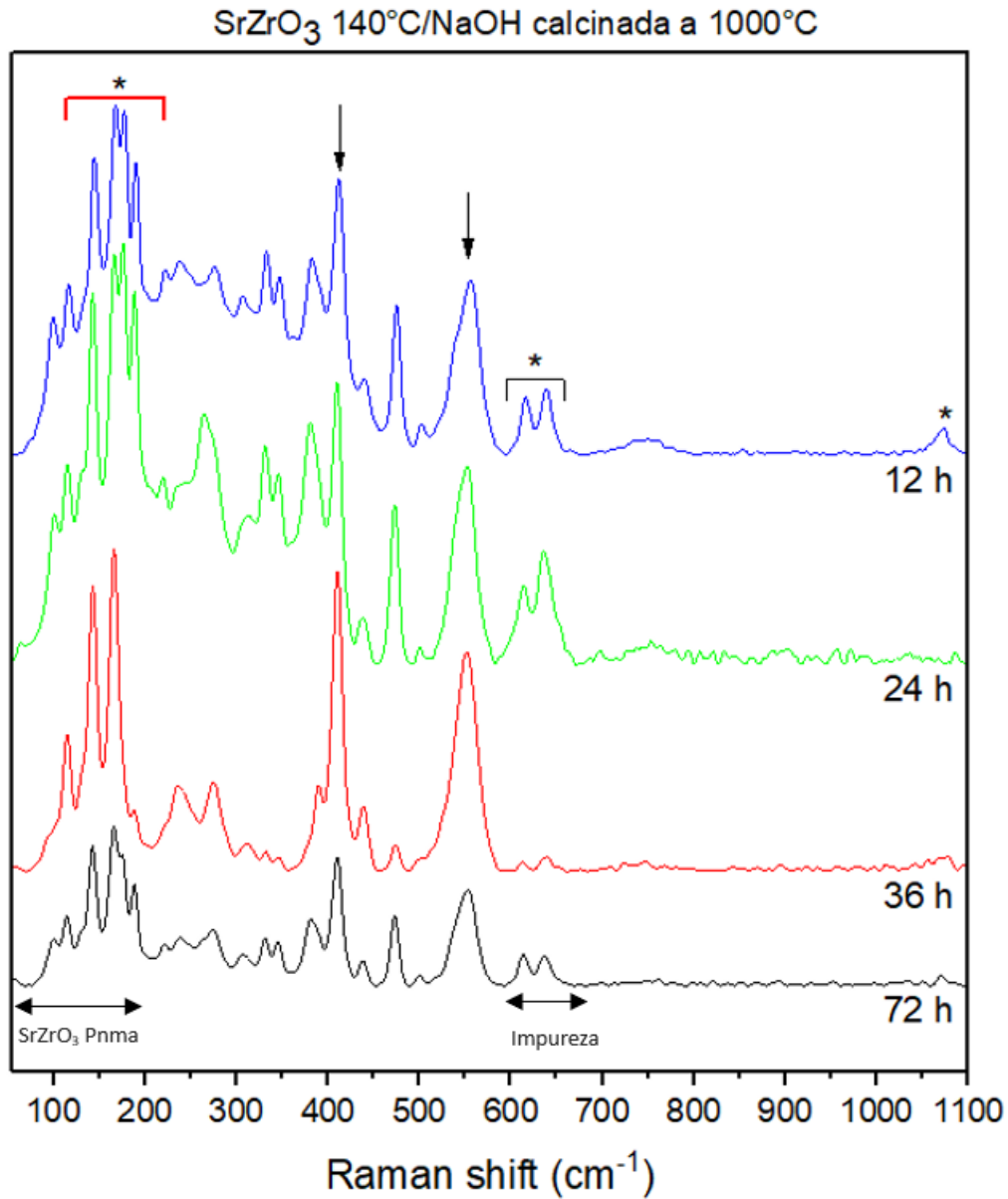


Figura 6.8: Espectro Raman de *SrZrO₃* con variaciones de Temperatura en la síntesis.

que teóricamente se esperaban 24 modos activos Raman de la estructura ortorrómbica Pnma, no todos ellos dieron como resultado bandas observables, ya sea debido a la superposición con otras bandas más intensas, o porque tienen una polarizabilidad muy baja que impide la intensidad observable.

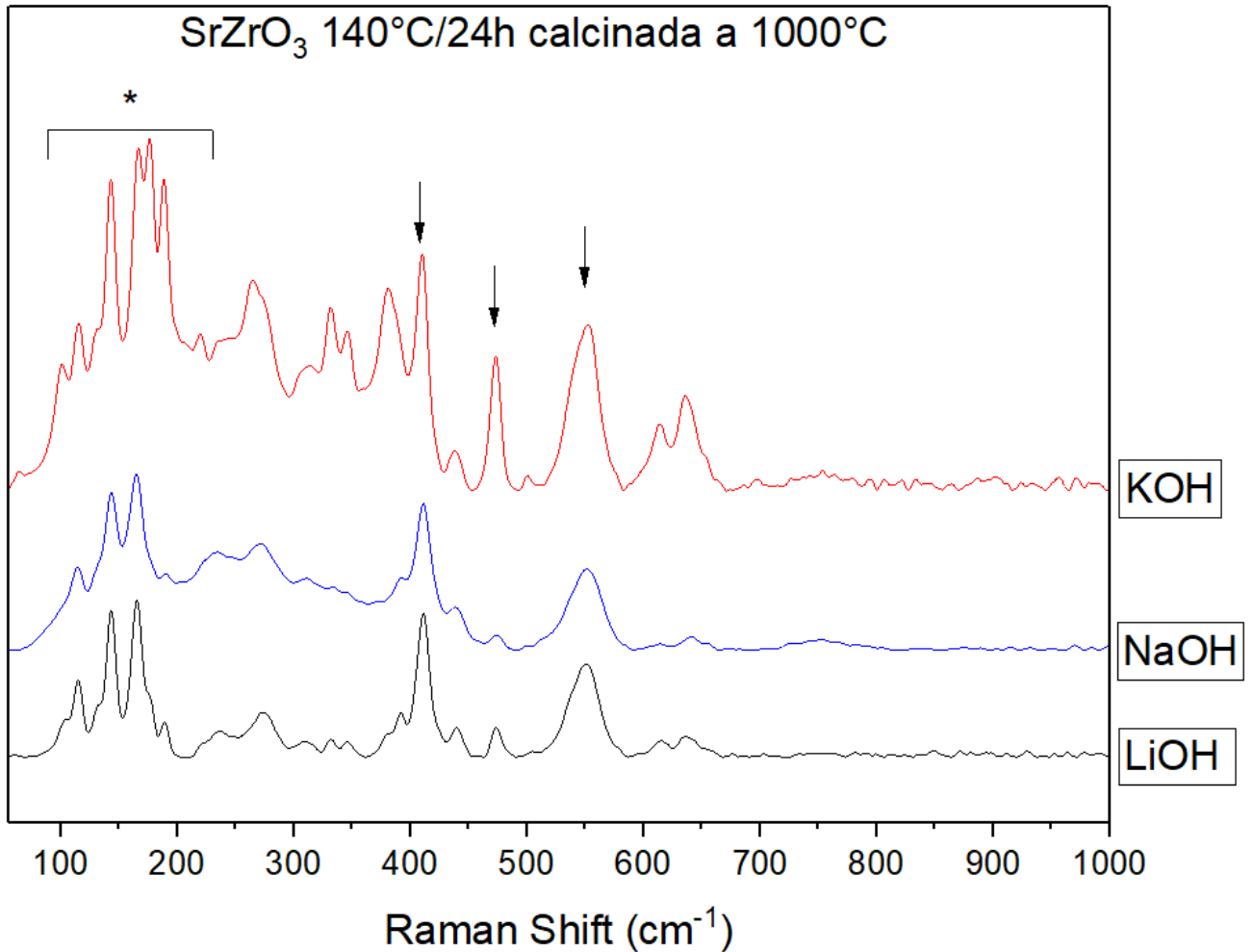


Figura 6.9: Espectro Raman de $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante en la síntesis a 140°C/24h.

6.1.4. STEM

Las condiciones utilizadas para el modo STEM fue una aceleración de voltaje de 20 a 30 kV, un detector BF-STEM con posibilidad de cambiar el contraste. Para el análisis microscópico, las muestras fueron suspendidas, depositadas y secadas sobre rejillas de cobre, posteriormente se observaron con un microscopio electrónico de barrido de transmisión modelo Hitachi SU8230.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontraron que las partículas JM1 presentaban una estructura semi esféricas con un tamaño aproximado de $\pm 50nm$.

En las figuras se muestran las imágenes obtenidas a través de STEM de los com-

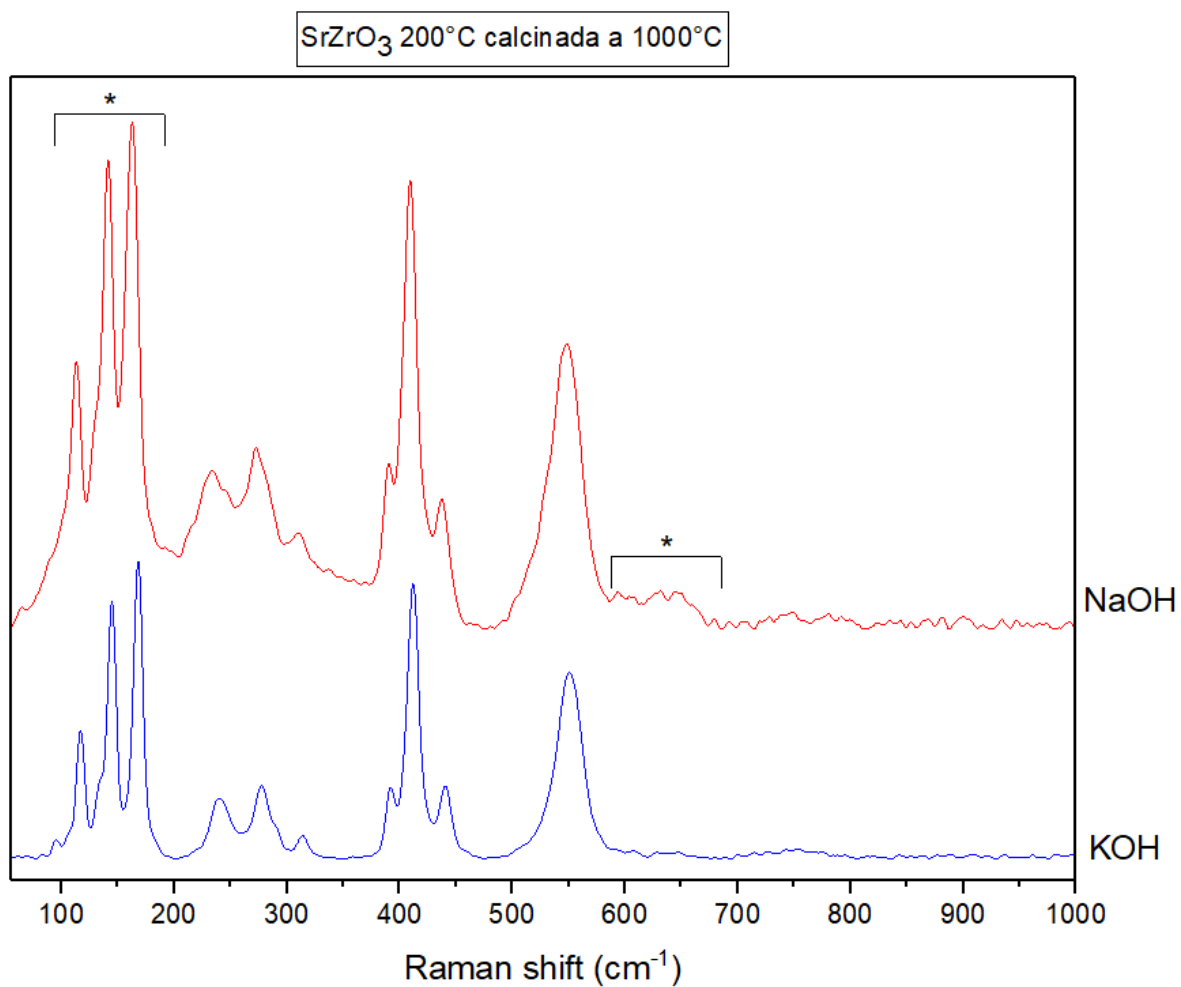


Figura 6.10: Espectro Raman de $SrZrO_3$ con variaciones del agente precipitante en la síntesis a 200°C/72h.

puestos JM1-JM6.

En la figura [6.12](#) tenemos la muestra JM1 la cual presenta estructuras semiesféricas, aglomeradas que se encuentran en el rango de los 100 nm, para el caso del JM2 se observan estructuras similares a plaquetas en el rango de 500 nm. En el JM3 se presenta un estructura con crecimiento en forma hexagonal que pueden surgir por el crecimiento preferencial en algún plano cristalino, la estructura presente tiene un diámetro de 10 μm . En el JM4 se obtuvo una mezcla de partículas semiesféricas y barras de alrededor de 60 y 500 nm respectivamente. Para el JM5 solo se observar barras de 500 nm y en el JM2 solo partículas semiesféricas de entre 50-150 nm. Para el caso del tiempo, se observó una tendencia a obtener partículas esféricas y de menor tamaño conforme se aumentaba el tiempo de reacción. Para la temperatura, ocurrió un aumento del tamaño de partículas de 100 nm hasta 10 μm , pero también se observaron distintas estructuras empezando por partículas semiesféricas, barras y estructuras cristalinas con crecimiento hexagonal.

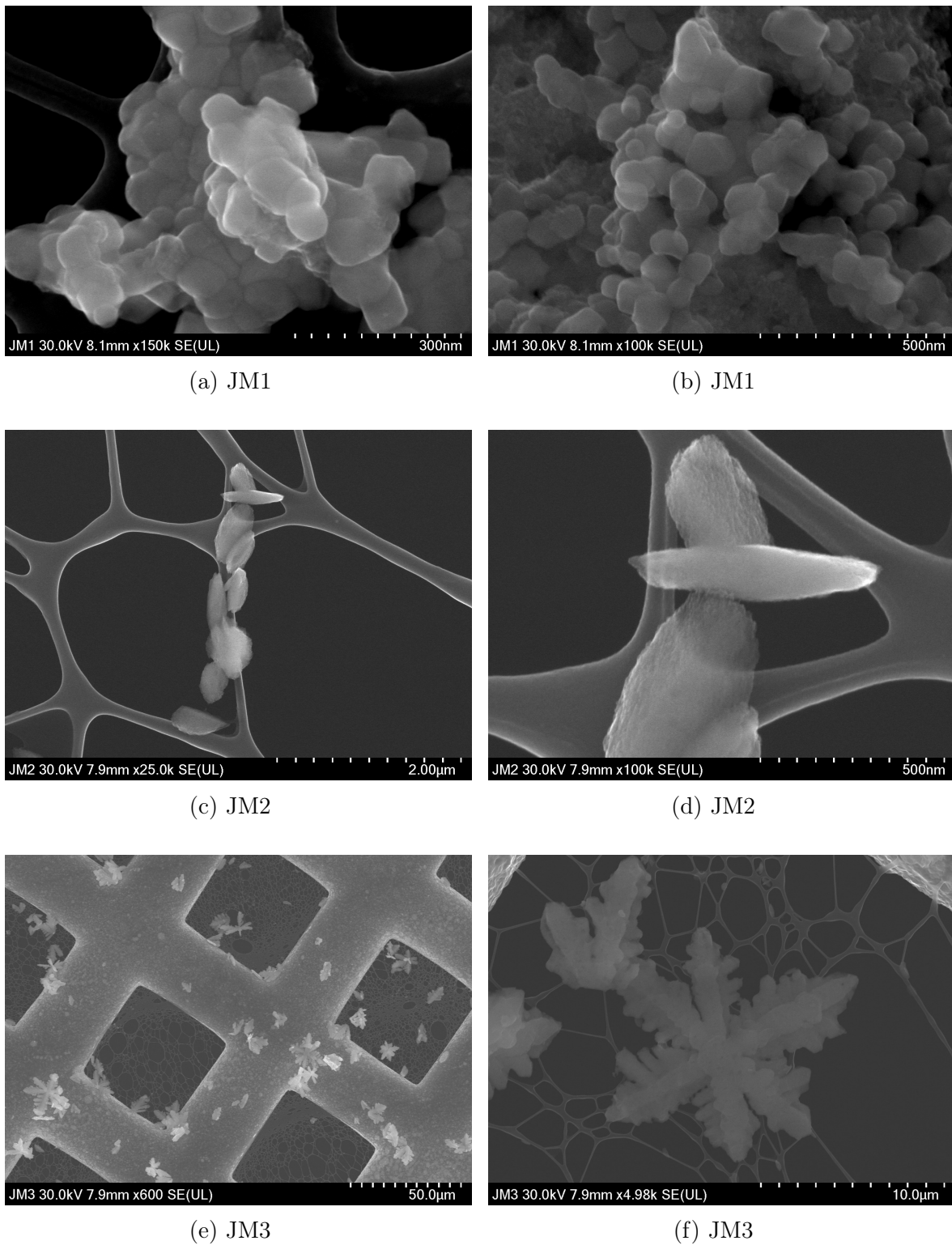


Figura 6.11: Micrografía STEM del $SrZrO_3$ con variaciones de temperatura: a) JM1 100°C/24h NaOH, b) JM2 140°C/24h NaOH, c) JM3 200°C/24h NaOH.

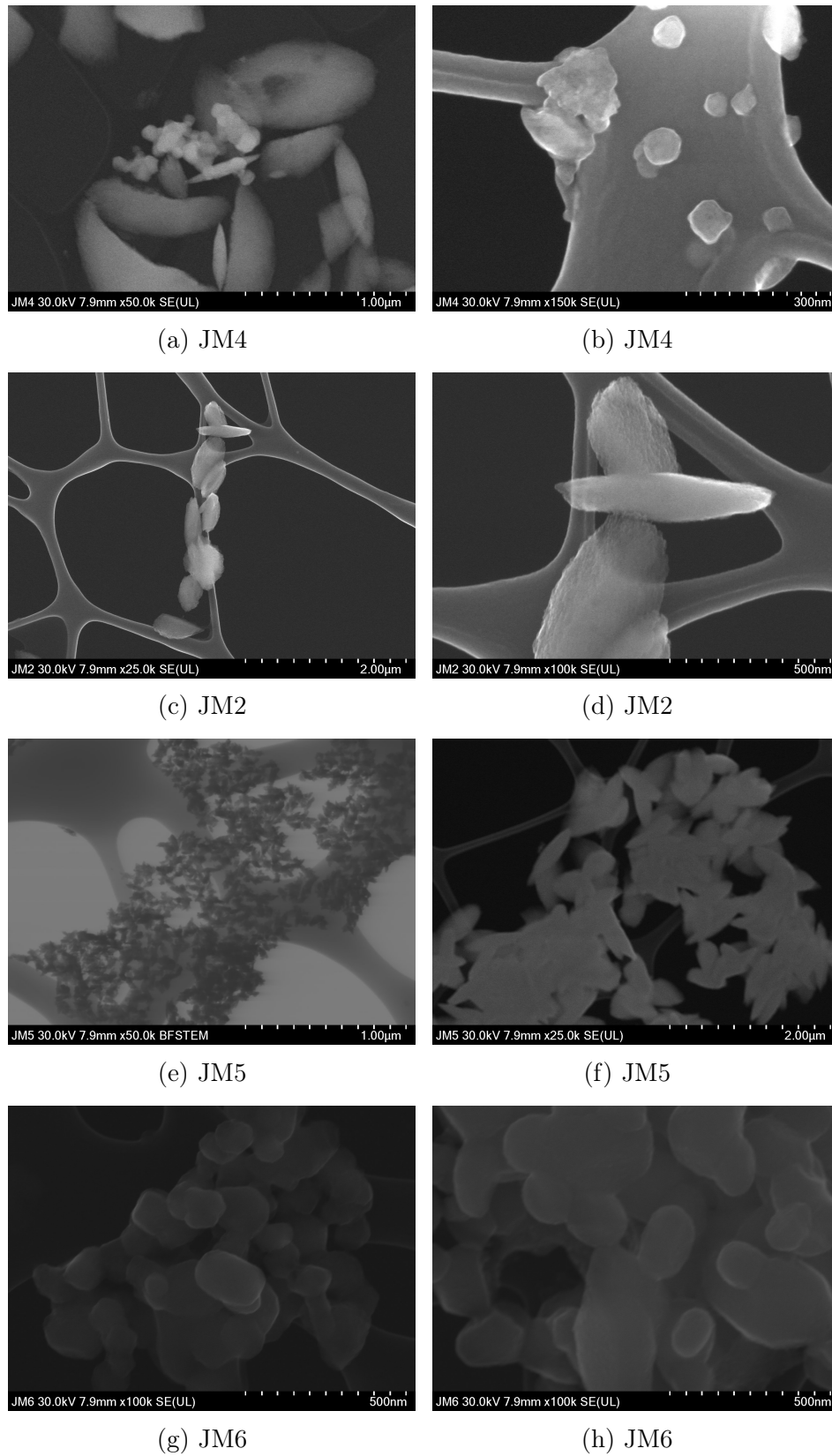


Figura 6.12: Micrografía STEM del $SrZrO_3$ con variaciones de tiempo de reacción: a) JM4 140°C/12h NaOH, b) JM2 140°C/24h NaOH, c) JM5 140°C/36h NaOH, c) JM6 140°C/72h NaOH.

6.2. Simulación

En las tablas [6.5](#), [6.6](#) y [6.7](#) se muestran los resultados calculados de energía total a través de las simulaciones para la optimización de la función de onda de prueba las cuales corresponden a la estructura cúbica, ortorrómbica y tetragonal.

Como se puede observar en las tablas [6.5](#), [6.6](#) y [6.7](#) los valores de E_{cutwfc} se cambiaron

E_{cutwfc} (Ry)	Energía total (Ry)
10	-262.50993126
20	-268.69255370
30	-268.96417195
40	-268.96830401
50	-268.97154764
60	-268.97253295
70	-268.97265074
80	-268.97283198
90	-268.97297772
100	-268.97302738

Tabla 6.5: Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ cúbico

E_{cutwfc} (Ry)	Energía total (Ry)
10	-1050.59893527
20	-1074.81250694
30	-1075.89465697
40	-1075.91158592
50	-1075.92463998
60	-1075.92872976
70	-1075.92919488
80	-1075.92993798
90	-1075.93053030
100	-1075.93072524

Tabla 6.6: Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ Ortorrómbico

entre 10-100 Ry, de forma que se limitaron todas las ondas con una energía cinética menor que esta energía de corte. A partir del valor 40 el cambio en la energía total del sistema es despreciable por lo que se considera que se ha alcanzado una convergencia.

Ecutwfc (Ry)	Energía total (Ry)
10	-1050.77476
20	-1074.80777
30	-1075.87703
40	-1075.8941
50	-1075.90718
60	-1075.91115
70	-1075.91161
80	-1075.91235
90	-1075.91295
100	-1075.91314

Tabla 6.7: Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ Tetragonal

En la imagen [6.13](#) se puede observar con mayor claridad la convergencia en cada uno de los casos.

En el estudio del número de puntos k en la primera zona de Brillouin, se usó el método

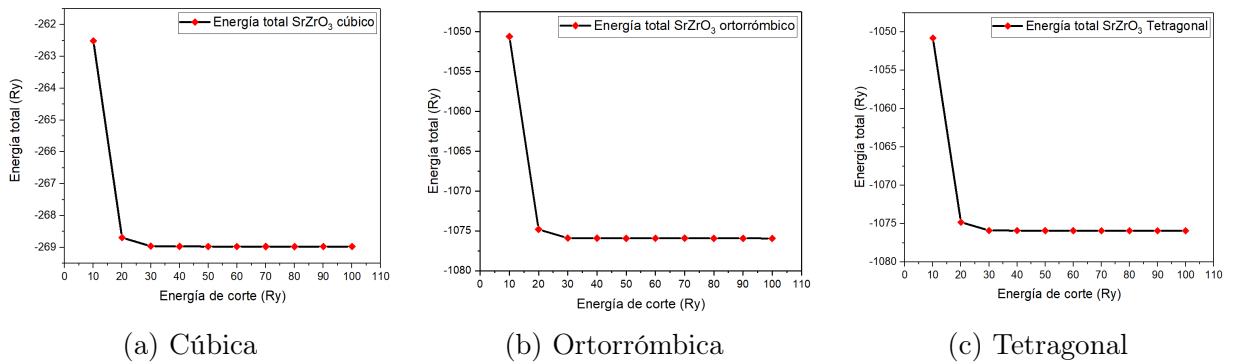


Figura 6.13: Gráficas de convergencia del tamaño de la energía con respecto a la función de onda de prueba. El (a) corresponde a la estructura cúbica $Pm\bar{3}m$ del $SrZrO_3$, (b) a la estructura ortorrómbica $Pnma$ y el (c) a la estructura tetragonal $I4/mcm$.

de mallas de Monkhorst-Pack. En la tabla [6.9](#) se muestran los datos obtenidos del cálculo scf para la convergencia de los puntos de alta simetría de cada una de las estructuras. De igual manera, de forma gráfica podemos observar la convergencia en cada caso en la figura [6.14](#).

De acuerdo con estos datos se encontró una variación mínima de la energía a partir de la malla $5 \times 5 \times 5$, $4 \times 4 \times 1$ y $4 \times 4 \times 1$ correspondientes al cúbico, ortorrómbico y

Cúbico		Ortorrómico		Tetragonal	
kpoints	Energía total (Ry)	kpoints	Energía total (Ry)	kpoints	Energía total (Ry)
1 1 1	-267.79476	1 1 1	-1075.52793	1 1 1	-1075.46399
2 2 2	-268.93059	2 2 1	-1075.91159	2 2 1	-1075.8941
3 3 3	-268.9683	3 3 1	-1075.91896	3 3 1	-1075.9036
4 4 4	-268.97241	4 4 1	-1075.91922	4 4 1	-1075.90395
5 5 5	-268.97301	5 5 1	-1075.91926	5 5 1	-1075.904
6 6 6	-268.97312	6 6 1	-1075.91925	6 6 1	-1075.904
7 7 7	-268.97312	7 7 1	-1075.91926	7 7 1	-1075.904
8 8 8	-268.97313	8 8 1	-1075.91925	8 8 1	-1075.90399

Tabla 6.8: Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin con respecto a la energía total del $SrZrO_3$ cúbico, ortorrómico y tetragonal.

tetragonal respectivamente. Para la siguiente parte del estudio se procedió a calcular la

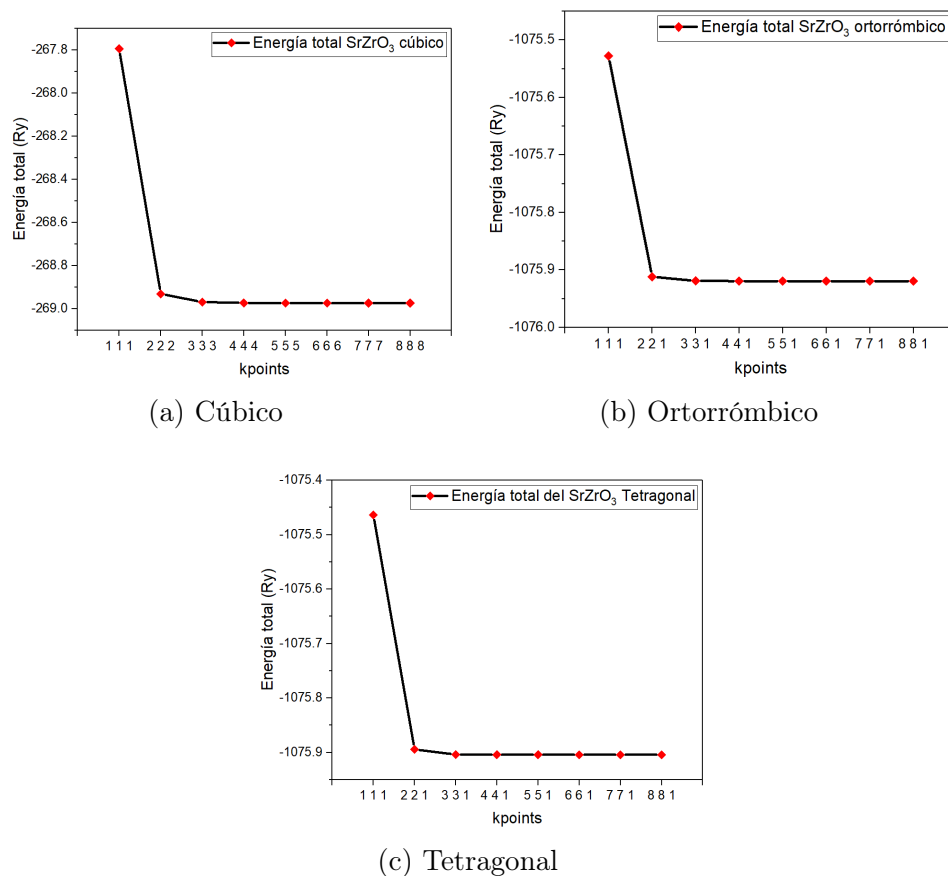


Figura 6.14: Gráfica de convergencia de energía total en función de los puntos de alta simetría.

densidad electrónica para la obtención de los parámetro de red y de celda optimizados.

En la tabla se muestran los resultados obtenidos de los parámetros de red de cada una de las simulaciones.

Parámetro de red (Å)						
Cúbico	Ortorrómico			Tetragonal		
a	a	b	c	a	b	c
4.17	5.80	5.86	8.26	5.81	5.86	8.26

Tabla 6.9: Optimización de parámetro de red del $SrZrO_3$ cúbico, ortorrómico y tetragonal.

Lograda la convergencia del sistema y la obtención de una estructura de mínima energía del $SrZrO_3$, fue posible realizar el cálculo para obtener el valor del Bandgap. Los métodos de la teoría funcional de densidad (DFT), como el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), el cual ha sido uno de los más utilizados para cálculos computacionales debido a su velocidad computacional y su amplia disponibilidad en códigos libres como Quantum Espresso. Desafortunadamente, contiene una autorepulsión de Coulomb no física, que lo lleva a una subestimación sistemática del Bandgap.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del cálculo de Bandgap utilizando distintos funcionales con el fin de poder comparar la eficacia de cada método con respecto a nuestro sistema.

Bandgap						
	Cúbico (eV)	Tiempo	Ortorrómico (eV)	Tiempo	Tetragonal (eV)	Tiempo
PBE	3.44	9.24s	3.70	3m 3.69s	3.42	2m 8.85s
HSE	5.52	58m 52.14s	5.25	4d18h	5.50	4d21h
B3LYP	5.82	1h 2m	5.63	3d 23h	5.81	3d14h
PBE0	6.31	1h 23m	6.04	5d 9h	6.29	4d 20h

Tabla 6.10: Bandgap del $SrZrO_3$ de la fase cúbica, ortorrómica y tetragonal

6.2.1. Estructura de bandas

Posterior a la determinación del bandgap, se procedió a realizar el cálculo de estructura de bandas electrónicas, obteniendo de esta manera la gráfica en la figura [6.15](#), donde se pueden observar los valores correspondientes a la banda de valencia (Inferior a la energía de Fermi) y los valores de la banda de conducción (Superior a la energía de Fermi). Se presenta una transición de tipo directa en Γ con un valor de 3.7 eV utilizando el funcional PBE. Junto con el diagrama de bandas se muestra la densidad de estados proyectada mediante la cual se puede apreciar una energía de Fermi de 9.62 eV y una brecha de 3.7 eV datos que concuerdan con la estructura de bandas.

Debido a la complejidad del cálculo mediante funcionales híbridos, el gráfico de es-

estructura de bandas obtenido en Quantum espresso se realizó con el funcional de tipo PBE.

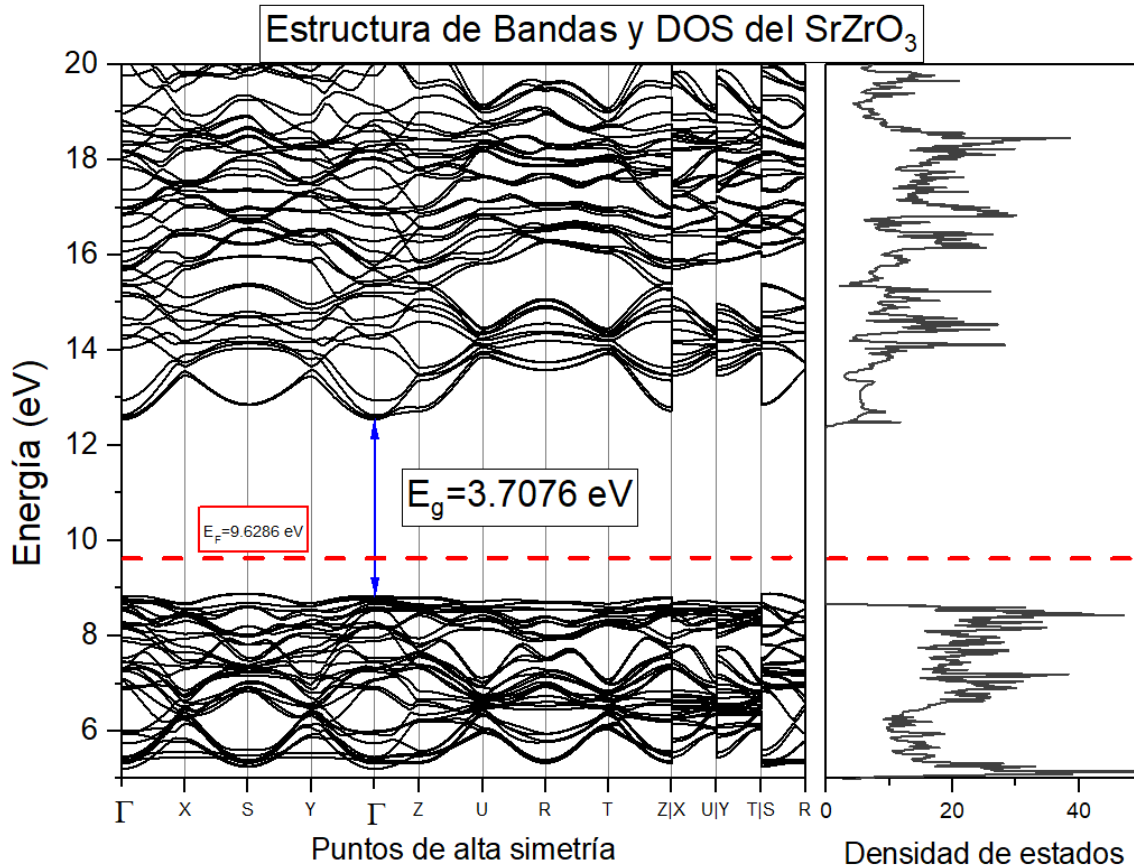


Figura 6.15: Estructura de bandas y densidad de estados proyectada del $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica con el funcional PBE

6.3. Discusión de resultados

De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, se obtuvo un material de $SrZrO_3$ en su fase ortorrómbica. En el ángulo $2\theta=28^\circ$ se observó un pico en las muestras JM1, JM2, JM4, JM6 y JM8 que pertenece a la fase monoclinica de la ZrO_2 la cual se corroboró mediante espectroscopia Raman al presentarse las bandas en el rango de $600-700\text{ cm}^{-1}$ de este mismo compuesto. Se comprobó que, conforme las condiciones de síntesis cambiaban éstas bandas desaparecían, atenuándose en la muestra JM3 la cual en el patrón de DRX tampoco presentó esta difracción en $2\theta=28^\circ$.

6.3.1. Parámetro de red

Mediante los distintos cálculos AB INITIO realizados se pudieron obtener lo parámetro de red de las 3 estructuras estudiadas, de las cuales se realizó la comparación con la fase ortorrómbica al determinarse que fue la estructura obtenida experimentalmente. El parámetro de red experimental fue obtenido mediante la difracción de rayos x por medio de la ecuación [6.4](#),

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.4)$$

En la siguiente tabla [6](#) se muestran los valores obtenidos en cada caso:

Los valores teóricos del $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica contra los resultados expe-

Parámetro de red (Å)				
	Muestra $SrZrO_3$	a	b	c
Simulación	Ortorrómbica	5.80	5.86	8.26
DRX	JM1	5.75	5.84	8.17
	JM2	5.77	5.86	8.17
	JM3	5.78	5.83	8.18
	JM4	5.77	5.84	8.17
	JM5	5.78	5.81	8.18
	JM6	5.78	5.82	8.18
	JM7	5.79	5.80	8.19
	JM8	5.78	5.81	8.19
	JM9	5.79	5.80	8.20

Tabla 6.11: Comparación experimental y teórica del parámetro de red del $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica.

rimentales denotaron una ligera variación del 2% lo cual es bastante preciso, y se consideró que para estudios estructurales el uso de funcionales de tipo GGA dan resultados muy exactos con tiempos de cálculo bajos.

¹Las condiciones de cada muestra etiquetadas como JM están mostradas en la tabla [5.3](#)

6.3.2. DRX

En la figura 6.16 se muestra la comparación entre el $SrZrO_3$ en fase ortorrómbica optimizado a través de Quantum espresso y graficado por medio de VESTA², contra el experimental JM3 y JM9³. Desde los picos más intensos hasta los menos inten-

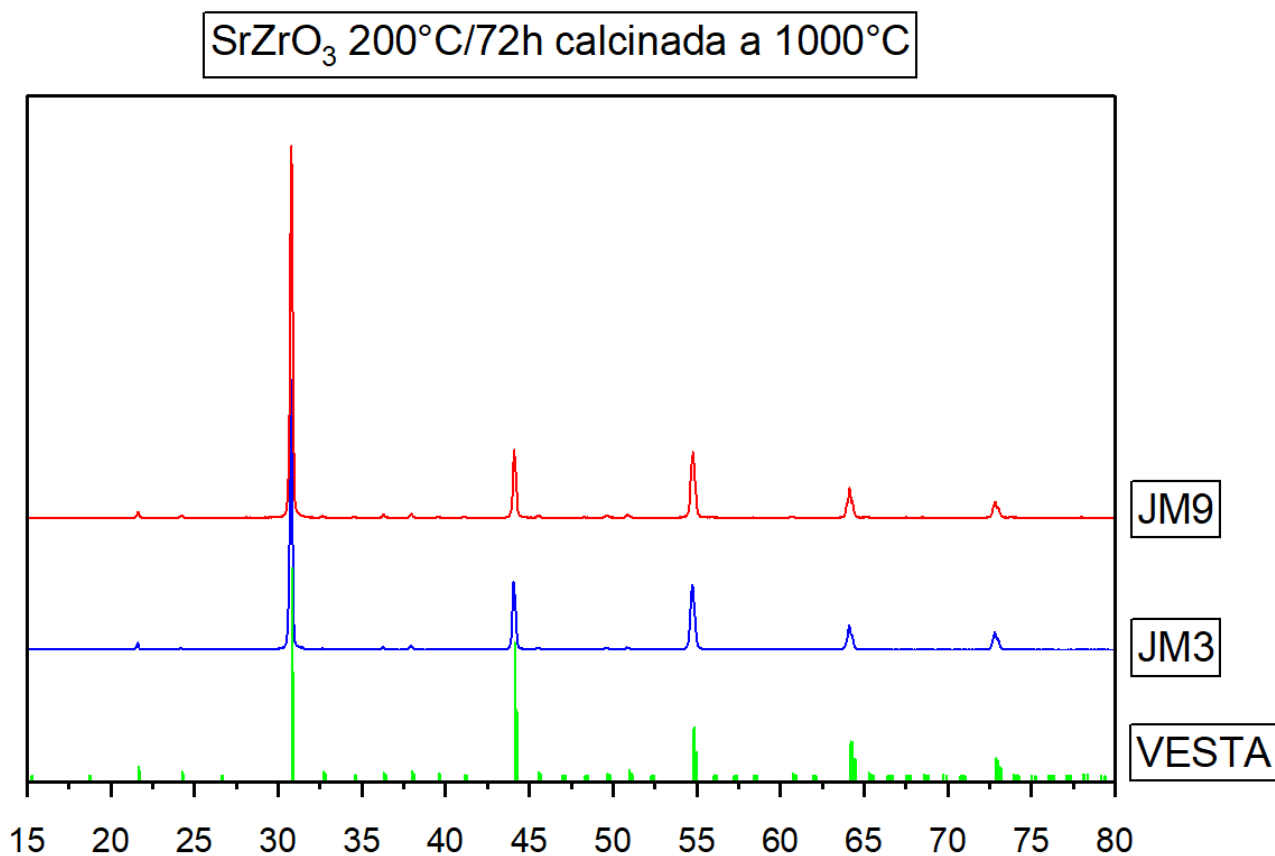


Figura 6.16: Comparación del patrón de difracción de rayos x del $SrZrO_3$ experimental y teórico.

tos coinciden en gran medida con los datos obtenidos experimentalmente del JM3 (200°C/72h NaOH) y JM9 (200°C/72h KOH).

²Los datos utilizados en VESTA para la obtención del patrón DRX fueron calculados por medio de simulaciones computacionales basadas en DFT usando un funcional de tipo GGA

³Las condiciones de cada muestra etiquetadas como JM están mostradas en la tabla 5.3

6.3.3. Bandgap

Entre los funcionales utilizados, se seleccionó el B3LYP tomando como parámetro de referencia el valor experimental de 5.63 eV que corresponde a la muestra etiquetada como JM3. En general, la exactitud del cálculo generó un error menor al 1 %, siendo más acertado conforme se mejoraba la cristalinidad del material.

	Muestra	Bandgap (eV)
Temperatura ↑	JM1	5.46
	JM2	5.61
	JM3	5.63
Tiempo ↑	JM4	5.67
	JM2	5.61
	JM5	5.52
	JM6	5.09
Agente precipitante ↑	JM8	5.57
	JM2	5.61
	JM7	5.67
Agente Precipitante	JM3	5.63
	JM9	5.68
Teórico	B3LYP	5.63
	HSE	5.25

Tabla 6.12: Comparación de los valores de Bandgap obtenidos por medio de la espectroscopia UV-VIS vs Teóricos del $SrZrO_3$

7 Conclusiones

Mediante la síntesis solvotermal se logró la obtención del cerámico de Zirconato de Estroncio. La fase cristalina predominante obtenida en la síntesis coincide con la estructura ortorrómbica *Pnma* ICDD: 10-02-68.

A través de los distintos parámetros que se variaron para el estudio estructural, se encontraron que existían tendencias a mejorar la cristalinidad y a eliminar otras fases presentes en el sistema cuando: se aumentaba el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y al cambiar el catión del agente precipitante a uno con mayor radio atómico. Estas variaciones se atribuyen a la influencia del tiempo, temperatura y agente dispersante en la cinética de la reacción, a la estabilidad de los reactivos utilizados y a la solubilidad de los precursores ante estas condiciones. Los planos principales que se presentaron en todas las síntesis del Zirconato fueron (002), (040), (042), (242) y (204).

En cuanto al tamaño de cristalito, mediante la ecuación de Williamson-Hall se presentó una tendencia a aumentar el tamaño conforme la temperatura incrementaba y a decrecer conforme el tiempo de reacción aumentaba y al catión del agente precipitante aumentaba de tamaño.

La síntesis, que mostraron un mejor comportamiento a la obtención de fases únicas en el material, fueron: JM3 JM5, JM6, JM7 y JM9, las cuales corresponden a los parámetros máximos de tiempo, temperatura y agente precipitante estudiados en este proyecto. Dados los resultados por difracción de rayos x, se determinó que el agente precipitante tuvo un mayor efecto en la obtención de fases puras que la temperatura y el tiempo, ya que desde los 140°C no se presentó la fase del ZrO_2 residual. La caracterización por Raman confirmó la fase principal ortorrómbica en las muestras,

al presentarse los tres picos característicos de esta fase, en el rango de 100-200 cm^{-1} . También se confirmó la presencia de la fase monoclinica del ZrO_2 en algunas muestras y como se definían mejor los picos al aumentar las condiciones de la síntesis.

Simultáneamente se realizaron simulaciones atomísticas de materiales basadas en DFT, mediante el código de Quantum Espresso se optimizaron las estructuras a su mínima energía y se obtuvo la conformación más probable de cada fase cristalina (cúbica ortorrómbica y tetragonal). Los parámetros de red obtenidos mediante estos cálculos se aproximaron en gran medida a los obtenidos experimentalmente de las 9 muestras, tal como se mostró en la tabla [6.11](#).

Una vez determinado que la estructura obtenida presentaba mayormente la fase ortorrómbica, se hizo la comparación del bandgap experimental obtenido por UV-VIS de todas las muestras contra el teórico cálculo con distintos funcionales en Quantum espresso. Se precisó que el funcional más adecuado para el cálculo del bandgap del $SrZrO_3$ fue el funcional híbrido B3LYP, el cual contiene 3 parámetros adicionales para mejorar la aproximación de la interacción de los electrones. Mediante este se obtuvo un valor de 5.63 eV para la fase ortorrómbica, lo cual concuerda con los resultados experimentales calculados por el método de Tauc, teniendo ligeras variaciones de centésimas y concordando por completo con la muestra JM3. A diferencia de otros funcionales híbridos más precisos como los llamados "funcionales de Minnesota", el costo computacional del B3LYP contra la precisión obtenida fue bastante aceptable. La importancia de estudiar y comparar datos experimentales contra teóricos nos ayuda a definir la precisión de estos mismos con el fin de en estudios posteriores, poder utilizar métodos computacionales previos a la experimentación y determinar las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas y tener un conocimiento previo del comportamiento de estos. Un ejemplo del uso de esta metodología sería en la implementación de sistemas de Zirconatos dopados con otros elementos y poder predecir el comportamiento ya se conductos semiconductor o aislante del mismo.

8 Anexos

8.1. Simulación Archivos

```
&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
/
&SYSTEM
  a = 4.19759e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 1.00000e+01
  ibrav = 1
  nat = 5
  nspin = 2
  ntyp = 3
  occupations = "smearing"
  smearing = "gaussian"
  starting_magnetization(1) = 0.00000e+00
  starting_magnetization(2) = 2.00000e-01
  starting_magnetization(3) = 0.00000e+00
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 4.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
3 3 3 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62000 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Zr 91.22400 Zr.pbe-nsp-van.UPF
O 15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF

ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
Sr 2.098797 2.098797 2.098797
Zr 0.000000 0.000000 0.000000
O 0.000000 2.098797 0.000000
O 0.000000 0.000000 2.098797
O 2.098797 0.000000 0.000000
```

(a) Archivo de entrada tipo scf

```
&CONTROL
  calculation = "nscf"
  restart_mode = "from_scratch"
  max_seconds = 8.64000e+04
  prefix = "SZO"
  pseudo_dir = "."
  verbosity = 'high'
/
&SYSTEM
  a = 4.17e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 4.00000e+01
  ibrav = 1
  nat = 5
  nspin = 2
  ntyp = 3
  occupations = "smearing"
  degauss = 0.005
  smearing = "methfessel-paxton"
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 4.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
7 7 7 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62000 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Zr 91.22400 Zr.pbe-nsp-van.UPF
O 15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF
```

(b) Archivo de entrada tipo nscf

Figura 8.1: Ejemplos de archivos de entrada para simulación con Quantum espresso


```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  prefix = "Ort_SZO"
  pseudo_dir = "."
  disk_io= "none"
/
&SYSTEM
  a = 5.81067496e+00
  b = 5.86022879e+00
  c = 8.26186235e+00
  ecutwfc = 4.00000e+01
 ibrav = 8
  nat = 20
  nbnd = 132
  ntyp = 3
  input_dft= "B3LYP", nqx1 = 1, nqx2 = 1, nqx3 = 1,
  x_gamma_extrapolation = .TRUE.
  exxdiv_treatment = "gygi-baldereschi"
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 4.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
4 4 1 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62000 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Zr 91.22400 Zr.pbe-nsp-van.UPF
O 15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF

```

```

&CONTROL
  calculation = "bands"
  restart_mode = "from_scratch"
  max_seconds = 8.64000e+04
  prefix = "SZO"
  pseudo_dir = "."
  verbosity = 'high'
/
&SYSTEM
  a = 5.81067496e+00
  b = 5.86022879e+00
  c = 8.26186235e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+03
  ecutwfc = 4.00000e+02
 ibrav = 8
  nat = 20
  ntyp = 3
  nbnd = 132
  occupations = "smearing"
  degauss = 0.005
  smearing = "methfessel-paxton"
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 4.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
ATOMIC_SPECIES
Sr 87.62000 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Zr 91.22400 Zr.pbe-nsp-van.UPF
O 15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF

```

(a) Archivo de entrada tipo scf con funcional híbrido

(b) Archivo de entrada tipo bands

Figura 8.2: Ejemplos de archivos de entrada para simulación con Quantum espresso

```

a="$1"
k="$2"
dk="$3"
emin="$4"
V=$(echo "$a*$a*$a"|bc)
echo "
set terminal png size 1000,500
set output 'EOSplot.png'
set xlabel 'Volumen (Ang^3)'
set ylabel 'Energía (Ry)'
set title 'Ajuste de Ecuación de estado'
#set key box linestyle 1
f(x)= "$emin"+(x*10**(-30)**$k*10**9/"$dk"*("$v"/x)**$dk/"$dk"-1)+1)-"$k"*10**9*$v**10
**(-30)/("$dk"-1))/(1.6*10**(-19)*13.6)
plot f(x) w l title 'Murnaghan fit', 'volvsE.txt' u 1:2 w points pointtype 7 pointsize 2 title 'Datos
calculados'
set terminal postscript enhanced color solid 22
set output 'EOSplot.eps'
set xlabel 'Volumen (Ang^3)'
set ylabel 'Energía (Ry)'
set title 'Ajuste de Ecuación de estado'
set autoscale
plot f(x) w l title 'Murnaghan EOS fit', 'volvsE.txt' u 1:2 w points pointtype 7 pointsize 2 title
'Datos calculados'
set term x11" >EOSplotScript.p

```

Figura 8.3: Script para graficar el ajuste de Birch-Murnaghan mediante gnuplot

Bibliografía

- [1] Arteaga, M. (2020). Estudio a primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas en bulto y nanoestructurados de la perovskita de zirconato de estroncio ($SrZrO_3$). [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo]. Repositorio de la UAEH. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/231104/2661>
- [2] Assirey, E. A. R. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharmaceutical Journal, 27(6), 817–829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>
- [3] Atta, N. F., Galal, A., & El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications. <https://doi.org/10.5772/61280>
- [4] Basera, P., & Bhattacharya, S. (2022). Chalcogenide Perovskites (ABS₃; A = Ba, Ca, Sr; B = Hf, Sn): An Emerging Class of Semiconductors for Optoelectronics. The Journal of Physical Chemistry Letters, 13(28), 6439–6446. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01337>
- [5] Binek, A. (2017). Synthesis and characterization of novel perovskite materials for solar cell applications (Doctoral dissertation, lmu).
- [6] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- [7] Carbajal, J. B. R. (2012). Reconocimiento de picos y eliminación de ruidos de espectros Raman de muestras químicas y biológicas (Doctoral dissertation, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica).
- [8] Chen, J., & Choy, W. C. H. (2020). Efficient and Stable All[U+2010]Inorganic Perovskite Solar Cells. Solar RRL, 2000408. <https://doi.org/10.1002/solr.202000408>
- [9] Chopra, K. (2012). Thin film device applications. Springer Science & Business Media.
- [10] Connolly, J. R. (2007) Introduction to X-Ray Powder Diffraction. Spring.

- [11] Dávila López, A. (2020). Density Functional Calculations of Self-Diffusion and Au Island Nucleation on Au (001) in the Presence of a Cl Adlayer (Doctoral dissertation).
- [12] Demazeau, G. (2010). Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65(8), 999-1006.
- [13] Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., & Fiñana, I. T. (2000). 8. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba, 1-8.
- [14] Dimitrovska, S., Aleksovska, S., & Kuzmanovski, I. (2005). Prediction of the unit cell edge length of cubic $A_2^{2+}BB'O_6$ perovskites by multiple linear regression and artificial neural networks. *Central European Journal of Chemistry*, 3, 198-215.
- [15] Downes, A., & Elfick, A. (2010). Raman Spectroscopy and Related Techniques in Biomedicine. *Sensors*, 10(3), 1871–1889. <https://doi.org/10.3390/s100301871>
- [16] Eugster, H. P. (1986). Minerals in hot water. *American Mineralogist*, 71(5-6), 655-673.
- [17] Galasso, F. S. (2013). Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics (Vol. 5). Elsevier.
- [18] Griffiths, D. J. (2017). Introduction to quantum mechanics. Cambridge University Press.
- [19] Gutiérrez, D. F. G., Quijano, D. G., Gutiérrez, D. I. G., & Cervantes, E. S. (2018). Celdas solares tipo perovskita y su estabilidad en el medio ambiente. *Ingenierías*, 21(80), 21-35.
- [20] Harunsani, M. H. (2013). Characterisation of mixed-metal oxides prepared by hydrothermal synthesis (Doctoral dissertation, University of Warwick).
- [21] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [22] Ismail, Mohamed. (2017). Electronic properties of $CaTiO_3$ using Density Functional Theory. 10.13140/RG.2.2.29865.70243.
- [23] Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>

- [24] Johnsson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and Chemistry of Perovskites. In Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm411>
- [25] Kay, H. F., & Bailey, P. C. (1957). Structure and properties of CaTiO_3 . *Acta Crystallographica*, 10(3), 219–226. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57000675>
- [26] Kennedy, B. J., Howard, C. J., & Chakoumakos, B. C. (1999). High-temperature phase transitions in SrZrO_3 . *Physical Review B*, 59(6), 4023.
- [27] Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253.
- [28] Kumar, A., Kumari, S., Borkar, H., Katiyar, R. S., & Scott, J. F. (2017). Experimental verification of the ab initio phase transition sequence in SrZrO_3 and comparisons with SrHfO_3 and SrSnO_3 . *npj Computational Materials*, 3(1), 2.
- [29] Kuzmanovski, I., Dimitrovska-Lazova, S., & Aleksovska, S. (2007). Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. *Analytica chimica acta*, 595(1-2), 182-189.
- [30] Laalioui, S., Alaoui, K. B., Dads, H. A., Assali, K. E., Ikken, B., & Outzourhit, A. (2020). Progress in perovskite based solar cells: scientific and engineering state of the art. *Reviews on Advanced Materials Science*, 59(1), 10-25.
- [31] Lozano Sánchez, L. M. (2013). Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita CaTiO_3 (Master's thesis).
- [32] Lv, H., Gao, H., Yang, Y., & Liu, L. (2011). Density functional theory (DFT) investigation on the structure and electronic properties of the cubic perovskite PbTiO_3 . *Applied Catalysis A: General*, 404(1-2), 54-58.
- [33] Lyon, L. A., Keating, C. D., Fox, A. P., Baker, B. E., He, L., Nicewarner, S. R., Mulvaney, S. P., & Natan, M. J. (1998). Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 70(12), 341-361. <https://doi.org/10.1021/a1980021p>
- [34] Mardones Huala, N. (2022). Cálculo de probabilidad de formación de perovskitas basadas en lantano. *Repositorio.uchile.cl*. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/184607>
- [35] Martin, R. M. (2008). *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press.
- [36] Mats J, Peter L. Crystallography and Chemistry of Perovskites. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. p. 2007. DOI:10.1002/9780470022184.hmm411
- [37] McMillan, P., Ross, N. The Raman spectra of several orthorhombic calcium oxide perovskites. *Phys Chem Minerals* 16, 21–28 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF00201326>

- [38] Megaw, H. D. (1973). *Crystal Structures* (1st ed., pp. 285–302). W.B. Saunders Company.
- [39] Middleburgh, S. C., Karatchevtseva, I., Kennedy, B. J., Burr, P. A., Zhang, Z., Reynolds, E., Grimes, R. W., & Lumpkin, G. R. (2014). Peroxide defect formation in zirconate perovskites. *J. Mater. Chem. A*, 2(38), 15883–15888. <https://doi.org/10.1039/c4ta02558j>
- [40] Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, 41(3), 653–658.
- [41] Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- [42] Nair, G. B., & Dhoble, S. J. (2021). Phosphor-converted LEDs. *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, 87–126. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819605-2.00004-5>
- [43] Ong, M., Guzman, D. M., Campbell, Q., Dabo, I., & Jishi, R. A. (2019). *BaZrSe₃*: Ab initio study of anion substitution for bandgap tuning in a chalcogenide material. *Journal of Applied Physics*, 125(23), 235702. <https://doi.org/10.1063/1.5097940>
- [44] Perera, S., Hui, H., Zhao, C., Xue, H., Sun, F., Deng, C., Gross, N., Milleville, C., Xu, X., Watson, D. F., Weinstein, B., Sun, Y.-Y., Zhang, S., & Zeng, H. (2016). Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors. *Nano Energy*, 22, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.020>
- [45] Ponce, A., Mejía-Rosales, S., & José-Yacamán, M. (2012). Scanning transmission electron microscopy methods for the analysis of nanoparticles. *Nanoparticles in Biology and Medicine: Methods and Protocols*, 453–471.
- [46] Rendón-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., Montoya-Cisneros, K. L., Cuevas, J. L., & Yanagisawa, K. (2016). Synthesis of perovskite oxides by hydrothermal processing—from thermodynamic modelling to practical processing approaches. *Perovskite materials: synthesis, characterisation, properties, and applications*, 27.
- [47] Rubí, Z., (2018). Simulaciones computacionales de la funcionalización de siliceno y silicano con benzaldehído. [Tesis de Licenciatura, UNAM]. Repositorio de Tesis DGBSDI. <https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGBUNAM/TES01000775974>.

- [48] Sadeghi, I., Ye, K., Xu, M., Li, Y., LeBeau, J. M., & Jaramillo, R. (2021). Making BaZrS₃ Chalcogenide Perovskite Thin Films by Molecular Beam Epitaxy. *Advanced Functional Materials*, 31(45), 2105563. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105563>
- [49] Sangster, M. J. L., & Hussain, A. R. Q. (1985). The supercell method for calculating responses in defective lattices. *Physica B+ C*, 131(1-3), 119-125.
- [50] Shi, Z., & Jayatissa, A. H. (2018). Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods. *Materials*, 11(5), 729. <https://doi.org/10.3390/ma11050729>
- [51] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley Sons.
- [52] Si, S., Fan, Y., Liang, D., Chen, P., Cui, G., & Tang, B. (2023). Visible Photocatalytic Hydrogen Evolution by g-C₃N₄/SrZrO₃ Heterostructure Material. *Nanomaterials*, 13(6), 977.
- [53] Somiya, S., (2012). *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering*. Springer Science & Business Media.
- [54] Tang, C., Lu, X., Huang, F., Cai, M., Wu, X., Pen, R., & Zhu, J. (2009). Joint experiment and theory to study the band structure of *SrZrO₃* in orthorhombic phase. *Solid State Communications*, 149(47-48), 2250–2253. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.08.041>
- [55] Tarrida, M., Larguem, H., & Madon, M. (2009). Structural investigations of (*Ca, Sr*)ZrO₃ and *Ca(Sn, Zr)O₃* perovskite compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(7), 403–413. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0286-7>
- [56] Terrón, S. R. (2018). *Fabricación y caracterización de celdas fotovoltaicas de perovskita de nueva composición*. Universidad de Sevilla, Sevilla.
- [57] Tiwari, D., Hutter, O. S., & Longo, G. (2021). Chalcogenide perovskites for photovoltaics: current status and prospects. *Journal of Physics: Energy*, 3(3), 034010. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abf41c>
- [58] Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., & Allam, N. K. (2018). The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications. *Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application*, 1, 5772.
- [59] Travis, W., Glover, E. N. K., Bronstein, H., Scanlon, D. O., & Palgrave, R. G. (2016). On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, 7(7), 4548-4556.
- [60] Zaefferer, S. (2011). A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM. *Crystal Research and Technology*, 46(6), 607-628.

- [61] Zheng, H., Reaney, I. M., de Györgyfalva, G. D. C. C., Ubic, R., Yarwood, J., Seabra, M. P., & Ferreira, V. M. (2004). Raman spectroscopy of $CaTiO_3$ -based perovskite solid solutions. *Journal of Materials Research*, 19(2), 488–495. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.2.488>
- [62] Zunger, A., Wei, S.-H. ., Ferreira, L. G., & Bernard, J. E. (1990). Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3), 353–356. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.65.353>