



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACÁDEMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**“Estudio a Primeros Principios de las Propiedades
Estructurales, Electrónicas y Ópticas en Bulto y
Nanoestructurados de la Perovskita de Zirconato de
Estroncio (SrZrO₃)”**

TESIS:

Que para obtener el título de Maestro en Ciencias de los
Materiales

Presenta:

Ing. Miguel Arteaga Varela

Directores:

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

M. en C. Alejandro de Jesús Herrera Carbajal

Diciembre 2020



Mineral de la Reforma, Hgo., a 2 de diciembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2467/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Miguel Arteaga Varela, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 415851, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio a Primeros Principios de las Propiedades Estructurales, Electrónicas y Ópticas en Bulto y Nanoestructurados de la Perovskita de Zirconato de Estroncio (SrZrO_3)" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTA	Dra. María Isabel Reyes Valderrama
SECRETARIO	M en C. Alejandro de Jesús Herrera Carbajal
VOCAL	Dr. Ventura Rodríguez Lugo
SUPLENTE	Dr. Juan Hernández Ávila

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



OAAS/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Agradezco a Dios, por permitirme la conclusión de este proyecto, a mis padres por el apoyo proporcionado en todos los sentidos a lo largo de estos 24 meses desde que inicie este camino.

Agradezco de manera especial a mi director de tesis Dr. Ventura Rodríguez Lugo por su asesoría a lo largo del estudio, así como los conocimientos compartidos que permitieron llegar a la culminación del proyecto de investigación.

Al M. en C. Alejandro de Jesús Herrera Carbajal de manera especial por toda la dedicación y conocimiento compartido que fue indispensable para la culminación del proyecto de investigación.

A la Dra. María Isabel Reyes Valderrama por los consejos y apoyo durante el tiempo empleado en la realización de la investigación. También agradezco al Dr. Juan Hernández Ávila por las observaciones que permitieron la mejora del estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado mediante la Beca para Estudios de Posgrado (Maestría).

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo en infraestructura otorgado durante el desarrollo de este trabajo de tesis. También agradezco al LABORATORIO NACIONAL DE SUPERCOMPUTO DEL SURESTE DE MEXICO por el tiempo de cómputo otorgado mediante la cuenta 201901011n.

Resumen

Los estudios teóricos de las propiedades de los materiales en bulto y sistemas confinados (nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D) permite conocer y controlar dichas propiedades aprovechando los efectos de confinamiento. En general se busca el empleo de los materiales para el diseño de estructuras metamateriales que permitan generar invisibilidad óptica en el rango de luz visible. En este trabajo se presenta un estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas en un sistema de zirconato de estroncio (SrZrO_3) tipo perovskita en fase cúbica, mediante el empleo de códigos computacionales como Quantum Espresso (QE) y SIESTA, basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), empleando un pseudopotencial BLYP y GGA respectivamente. Para determinar las propiedades del sistema se busca determinar el equilibrio mediante optimización geométrica a través del relajamiento de la estructura. Los resultados muestran que el sistema en bulto encuentra el equilibrio estructural a 4.205 y 4.199 Å para Quantum Espresso y SIESTA respectivamente. Una vez que se encuentra la estructura en equilibrio es posible determinar sus propiedades, donde en su estructura de bandas se presenta comportamiento semiconductor de brecha indirecta con valores correspondientes a 3.59 y 2.99 eV en los diferentes códigos empelados. Después de determinar sus propiedades electrónicas se obtienen las curvas de absorción del sistema en bulto para QE a diferentes presiones correspondientes a 0, 40 y 100 GPa, mientras que solo a 0 GPa en SIESTA, determinando que presentan absorción en las regiones de los espectros visible y ultravioleta. Asimismo, se presenta el estudio de nanoalambres de SrZrO_3 crecidos en las direcciones cristalográficas [001] y [110] en código SIESTA por su eficiencia con respecto a QE, obteniendo parámetros de red en el eje de crecimiento de 4.04 y 5.58 Å respectivamente. La estructura de bandas muestra que el comportamiento de ambos sistemas pasó de semiconductor a un material conductor al no haber una energía de separación entre la banda de valencia y la de conducción, de igual forma en la parte imaginaria de la función dieléctrica se observa una disminución en los valores de energía de las curvas de absorción en ambos sistemas confinados, denotando la posible aplicación de estos materiales en el desarrollo de estructuras complejas como son los metamateriales.

Abstract

Theoretical studies of the properties of bulk materials and confined systems (0D, 1D, 2D and 3D nanostructures) allow us to know and control these properties taking advantage of the confinement effects. In general, the use of materials is sought for the design of metamaterial structures that allow generating optical invisibility in the visible light range. In this study it is shown a theoretical study of the structural, electronic and optical properties in a strontium zirconate (SrZrO_3) system type perovskite in cubic phase, using computational codes such as Quantum Espresso (QE) and SIESTA, based on the density functional theory (DFT), using a pseudopotential BLYP and GGA respectively. To determine the properties of the system, it is sought to determine the equilibrium through geometric optimization through the relaxation of the structure. The results show that the bulk system finds structural equilibrium at 4,205 and 4,199 Å for Quantum Espresso and SIESTA respectively. Once the structure is in equilibrium, it is possible to determine its properties, where in its band structure there is an indirect gap semiconductor behavior with values corresponding to 3.59 and 2.99 eV in the different codes used. After determining their electronic properties, the absorption curves of the bulk system are obtained for QE at different pressures corresponding to 0, 40 and 100 GPa, while only at 0 GPa in SIESTA, determining that they present absorption in the regions of the visible spectra and ultraviolet. Likewise, the study of SrZrO_3 nanowires grown in the crystallographic directions [001] and [110] in SIESTA code for their efficiency with respect to QE is presented, obtaining lattice parameters in the growth axis of 4.04 and 5.58 Å respectively. The band structure shows that the behavior of both systems went from semiconductor to conductive material as there is no separation energy between the valence band and the conduction band, in the same way in the imaginary part of the dielectric function a decrease is observed in the energy values of the absorption curves in both confined systems, denoting the possible application of these materials in the development of complex structures such as metamaterials

Índice

Agradecimientos	2
Resumen	3
Abstract	4
Introducción	11
Capítulo I. Estado del Arte	14
1.1. Antecedentes	14
1.2. Marco teórico	17
1.2.1. Perovskitas	17
1.2.1.1. Propiedades estructurales	18
1.2.1.2. Propiedades electromagnéticas de las perovskitas	19
1.2.1.3. Propiedades Magnéticas	20
1.2.1.4. Perovskita de zirconato de estroncio.....	21
1.2.2. Metamateriales	22
1.2.2.1. Materiales Zurdos (Left Handed Materials ó LHM).....	23
1.2.2.2. Materiales Zurdos	24
1.2.2.3. Litografía de haz de electrones	25
1.2.2.4. Aplicaciones de los metamateriales.....	26
1.2.3. Luz y Materia	27
1.2.3.1. Naturaleza electromagnética de la luz.....	27
1.2.3.2. Interacción Luz/Materia	28
1.2.4. Nanomateriales	30
1.2.4.1. Estructuras 0D	30
1.2.4.2. Estructuras 1D	31
1.2.4.3. Estructuras 2D	31
1.2.4.4. Estructuras 3D	32
1.2.5. Principios de la mecánica cuántica	33
1.2.5.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	35
1.2.5.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por siglas en inglés).....	36
1.2.5.3. Métodos computacionales.....	38
1.2.5.4. Teorema de Bloch	38
1.2.5.5. Estructura de bandas.....	39
1.2.5.6. Densidad de estados electrónicos.....	42

1.2.5.7. Pseudopotencial.....	44
Capítulo II. Metodología.....	48
2.1. Quantum Espresso	48
2.1.1. Optimización sistema ABO ₃	48
2.2. SIESTA.....	53
2.2.1. Optimización sistema ABO ₃	53
2.2.2. Optimización sistemas 1D de SrZrO ₃ con dirección de crecimiento [001] y [110]	57
.....	60
Capítulo III. Resultados y Discusión	61
3.1. Quantum Espresso	61
3.1.1. Optimización geométrica del SrZrO ₃ en bulto.....	62
3.1.2. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos	62
3.1.3. Función dieléctrica real e imaginaria	63
3.2. SIESTA.....	67
3.2.1. Ajuste función de onda de prueba	67
3.2.2. Optimización geométrica del SrZrO ₃	68
3.2.3. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos	69
3.2.4. Parte imaginaria de la función dieléctrica.....	70
3.2.5. Ajuste función de onda de prueba para nanoalambres en direcciones [001] y [110]	71
3.2.6. Ajuste red de puntos k para nanoalambres en direcciones [001] y [110]	74
3.2.7. Optimización geométrica para nanoalambres [001] y [110]	75
3.2.8. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos de nanoalambres con direcciones de crecimiento [001] y [110].....	77
3.2.9. Parte imaginaria de la función dieléctrica de nanoalambres con direcciones de crecimiento [001] y [110].....	81
Discusión de Resultados	86
Conclusiones.....	92
Anexos	94
5.1. Sólidos cristalinos	94
5.2. Celda unidad.....	95
5.3. Estructuras cristalinas	96
5.4. Sistemas cristalinos	97
5.5. Red Recíproca y primera zona de Brillouin	99

5.6.	Optimización mallas	101
5.6.1.	Nanoalambre 001.....	101
5.6.2.	Nanoalambre 110.....	103
5.7.	Optimización parte imaginaria de la función dieléctrica	104
5.7.1.	Nanoalambre 001 eje z	104
5.7.2.	Nanoalambre 001 eje xy.....	106
5.7.3.	Nanoalambre 110 eje z	107
5.7.4.	Nanoalambre 110 eje xy.....	109
Referencias		112

Índice de Figuras

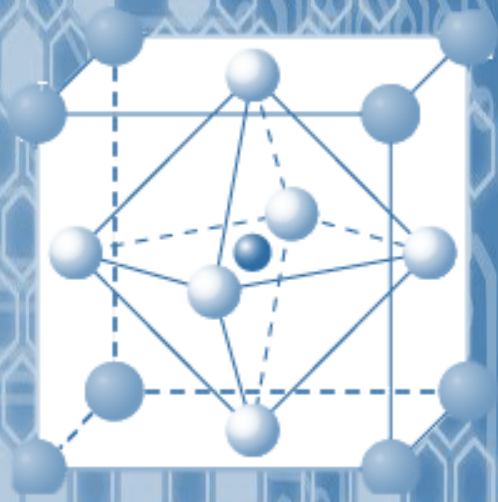
Figura 1.1	Representación cristalográfica de un sólido ABO_3	17
Figura 1.2	Refracción Negativa.	24
Figura 1.3	Esquema de creación de estructuras por e-beam: (a) Irradiación de la resina por haz de electrones; (b) revelado de la resina; (c) ataque químico para formación de estructura deseada..	25
Figura 1.4	Espectro electromagnético.	28
Figura 1.5	Ejemplo de estructuras 0D.	31
Figura 1.6	Ejemplo de estructuras 1D.	31
Figura 1.7	Ejemplo de estructuras 2D.	32
Figura 1.8	Ejemplo de estructuras 3D.	32
Figura 1.9	Esquema de formación de las bandas con base a orbitales atómicos.	41
Figura 1.10	a) Brecha prohibida directa, b) Brecha prohibida indirecta.	42
Figura 1.11	Densidad de estados electrónicos.....	43
Figura 1.12	Comparación de una función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo (azul) a la una en la pseudopotencial (rojo).	45
Figura 2.1	Diagrama de cálculo autoconsistente.	49
Figura 2.2	Gráfica de convergencia del tamaño de la energía con respecto a la función de onda de prueba.	50
Figura 2.3	Gráfica de energía total en función de los puntos de alta simetría.	52
Figura 3.1	Estructura cristalina de la perovskita de $SrZrO_3$ imagen generada por XcrySDen.	61
Figura 3.2	Gráfica de energía total con respecto al volumen de la celda.	62
Figura 3.3	En la figura se muestra (a) la gráfica de estructura de bandas electrónicas acompañada respectivamente por (b) su densidad de estados.	63
Figura 3.4	Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de $SrZrO_3$ a 0 GPa de presión.....	64
Figura 3.5	Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de $SrZrO_3$ a 40 GPa de presión.....	65

Figura 3.6 Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de SrZrO ₃ a 100 GPa de presión	66
Figura 3.7 Comparación parte imaginaria de la función dieléctrica a diferentes presiones.	67
Figura 3.8 Optimización función de onda de prueba.....	68
Figura 3.9 Convergencia de la energía total respecto al parámetro de red.	68
Figura 3.10 Estructura de bandas electrónicas código SIESTA.....	70
Figura 3.11 Función dieléctrica imaginaria SrZrO ₃ bulto.....	71
Figura 3.12 Ajuste MeshCutoff sistema [001].....	72
Figura 3.13 Ajuste MeshCutoff nanoalambre dirección [110].....	74
Figura 3.14 Optimización geométrica nanoalambre [001].	76
Figura 3.15 Nanoalambre dirección [001].....	76
Figura 3.16 Optimización geométrica nanoalambre [110].	77
Figura 3.17 Nanoalambre dirección [110].....	77
Figura 3.18 Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos nanoalambre dirección [001].	79
Figura 3.19 Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos nanoalambre dirección [110].	80
Figura 3.20 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje z nanoalambre [001].....	81
Figura 3.21 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje xy nanoalambre [001].....	82
Figura 3.22 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje z nanoalambre [110].....	83
Figura 3.23 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje xy nanoalambre [110].....	84
Figura 3.24 Comparación función dieléctrica imaginaria en el eje z sistemas con direcciones [001] y [110].	84
Figura 3.25 Comparación función dieléctrica imaginaria en el eje xy sistemas con direcciones [001] y [110].	85
Figura 5.1 Estructura cristalina centrada en las caras representación de la celda unidad mediante esferas rígidas.....	95
Figura 5.2 Agregado de átomos.	96
Figura 5.3 Redes de Bravais.....	96
Figura 5.4 Celda unidad con los ejes de coordenadas x, y y z mostrando las longitudes de las aristas y los ángulos interaxiales.	97
Figura 5.5 a) Vectores de la celda primitiva en caso bidimensional, b) Vectores de la celda primitiva en caso tridimensional.	100
Figura 5.6 Optimización mallas puntos k (2x2x3 – 2x2x6).	101
Figura 5.7 Optimización mallas de puntos k (2x2x7 - 2x2x17).....	102
Figura 5.8 Optimización mallas de puntos k (2x2x19 - 2x2x21).....	103
Figura 5.9 Optimización mallas puntos k (1x1x2 - 1x1x5).....	103
Figura 5.10 Optimización mallas de puntos k (1x1x6 - 1x1x9).....	104
Figura 5.11 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.12).	105
Figura 5.12 Ajuste parte imaginaria de la función dielectrica (Broaden 0.14 - 0.20).	106
Figura 5.13 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.04).	106
Figura 5.14 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.10 - 0.20).	107
Figura 5.15 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.12).	108
Figura 5.16 Ajuste de la parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.14 - 0.20).....	109

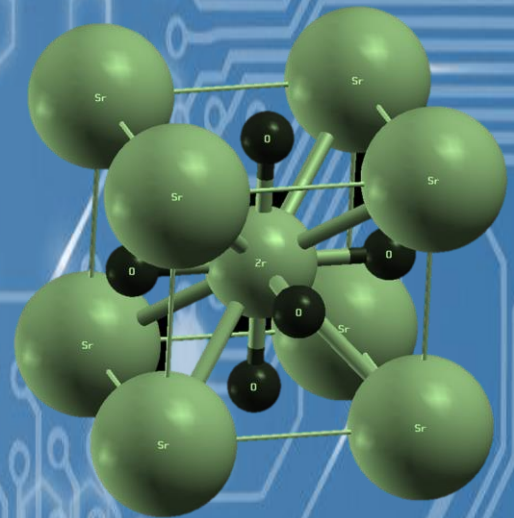
Figura 5.17 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.04).	109
Figura 5.18 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.18 - 0.20).	110

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades Zirconato de estroncio.....	21
Tabla 2.1 Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del sistema.	50
Tabla 2.2 Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin en función de la energía total del sistema.....	51
Tabla 2.3 Puntos de alta simetría en la red recíproca.....	53
Tabla 2.4 Optimización de la función de onda de prueba.	54
Tabla 2.5 Ajuste de mallas de Monkhorst-Pack.	55
Tabla 2.6 Relajamiento de sistema en bulto.	56
Tabla 2.7 Ruta de puntos de alta simetría en el espacio recíproco.	57
Tabla 3.1 Ajuste MeshCutoff nanoalambre dirección [001].	72
Tabla 3.2 Ajuste MeshCutoff [110].	73
Tabla 3.3 Ajuste red de puntos k para nanoalambres [001] y [110].	74
Tabla 4.1 Comparación parámetros de red del zirconato de estroncio.....	86
Tabla 4.2 Comparación brecha prohibida del zirconato de estroncio	87
Tabla 4.3 Comparación función dieléctrica del zirconato de estroncio	88
Tabla 4.4 Comparación absorción sistemas confinados de zirconato de estroncio	90
Tabla 5.1 Siete sistemas cristalinos.....	98



INTRODUCCIÓN

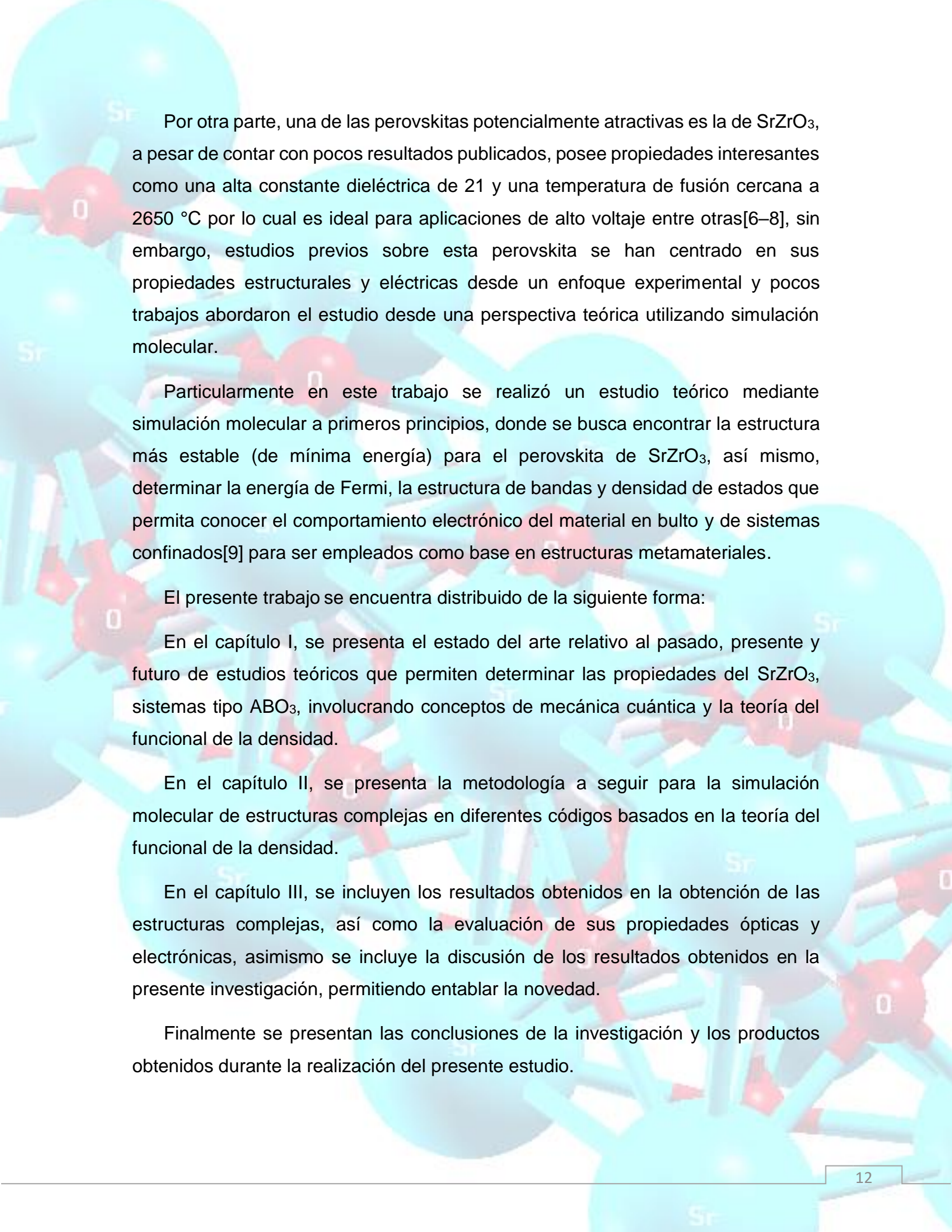


Introducción

El desarrollo de los materiales a través de la historia ha generado la necesidad de entender con mayor profundidad por qué un material presenta propiedades específicas que le conllevan a ciertas aplicaciones, lo que ha contribuido de manera contundente al diseño de sistemas y dispositivos que mejoren la calidad de vida; en las últimas décadas la investigación con enfoque científico-tecnológico se ha basado en la obtención de materiales sintéticos con propiedades altamente potenciales que no se presentan en los materiales estudiados en la naturaleza[1,2].

Como consecuencia de las diversas necesidades de la sociedad moderna, la búsqueda de nuevos materiales que posean mejores propiedades se ha incrementado, asimismo, el aumento de la capacidad de procesamiento en chips de nueva generación han despertado el interés en estudio teórico de nuevos materiales lo que ha llevado el desarrollo de nuevos métodos computacionales basados en diferentes teorías que permiten aproximar con buena precisión la interacción electrónica en átomos, iones, moléculas y algunos sólidos[3]. La teoría del funcional de la densidad es uno de los métodos más empleados en la realización de cálculos para determinar la estructura electrónica de los materiales. Esta teoría provee de un método alternativo y riguroso que permite calcular el estado fundamental de estructuras complejas, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica[4]. Dado a las propiedades inusuales de los metamateriales, la obtención de estas estructuras ha presentado dificultades en su desarrollo, por lo cual el empleo de softwares basados en diferentes teorías son una alternativa que favorece la predicción de las propiedades en estructuras complejas de algunos sólidos.

Los sólidos tipo ABO_3 comúnmente llamados perovskitas son muy versátiles en cuanto a propiedades y aplicaciones, debido a la amplia gama de materiales que cristalizan en este tipo de estructura; es por esto que en la actualidad las perovskitas se han convertido en un objeto de estudio entre la comunidad científica destacando como un material avanzado[5].



Por otra parte, una de las perovskitas potencialmente atractivas es la de SrZrO₃, a pesar de contar con pocos resultados publicados, posee propiedades interesantes como una alta constante dieléctrica de 21 y una temperatura de fusión cercana a 2650 °C por lo cual es ideal para aplicaciones de alto voltaje entre otras[6–8], sin embargo, estudios previos sobre esta perovskita se han centrado en sus propiedades estructurales y eléctricas desde un enfoque experimental y pocos trabajos abordaron el estudio desde una perspectiva teórica utilizando simulación molecular.

Particularmente en este trabajo se realizó un estudio teórico mediante simulación molecular a primeros principios, donde se busca encontrar la estructura más estable (de mínima energía) para el perovskita de SrZrO₃, así mismo, determinar la energía de Fermi, la estructura de bandas y densidad de estados que permita conocer el comportamiento electrónico del material en bulto y de sistemas confinados[9] para ser empleados como base en estructuras metamateriales.

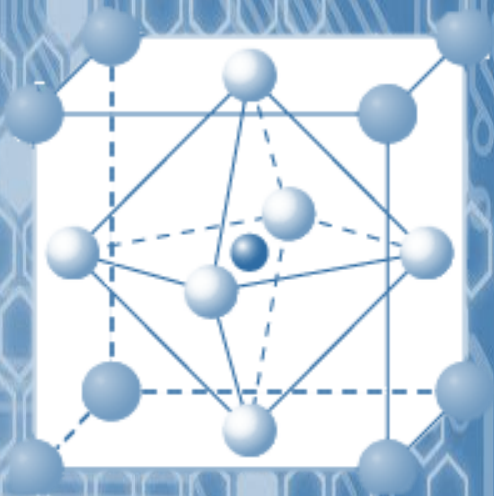
El presente trabajo se encuentra distribuido de la siguiente forma:

En el capítulo I, se presenta el estado del arte relativo al pasado, presente y futuro de estudios teóricos que permiten determinar las propiedades del SrZrO₃, sistemas tipo ABO₃, involucrando conceptos de mecánica cuántica y la teoría del funcional de la densidad.

En el capítulo II, se presenta la metodología a seguir para la simulación molecular de estructuras complejas en diferentes códigos basados en la teoría del funcional de la densidad.

En el capítulo III, se incluyen los resultados obtenidos en la obtención de las estructuras complejas, así como la evaluación de sus propiedades ópticas y electrónicas, asimismo se incluye la discusión de los resultados obtenidos en la presente investigación, permitiendo entablar la novedad.

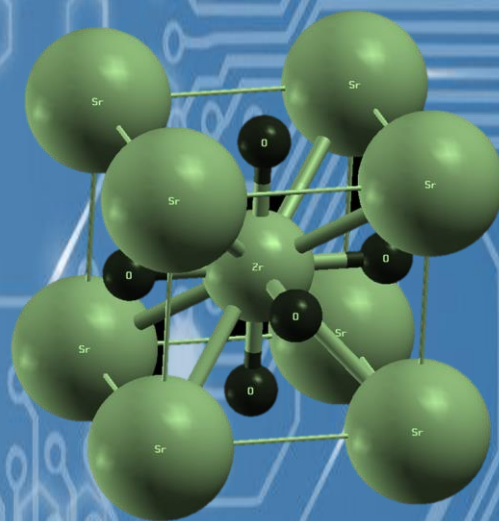
Finalmente se presentan las conclusiones de la investigación y los productos obtenidos durante la realización del presente estudio.



CAPÍTULO I

ESTADO DEL

ARTE



Capítulo I. Estado del Arte

1.1. Antecedentes

A nivel internacional el estudio de estructuras complejas con mejores características es uno de los mayores retos para la investigación con enfoque científico-tecnológico, materiales con propiedades inusuales conocidos como metamateriales son ejemplo de un reciente enfoque en el campo de los materiales, estos materiales se componen de estructuras complejas basadas en materiales con características específicas como son excelentes propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas, materiales que son candidatos para desarrollar este tipo de estructuras son las perovskitas de tipo ABO_3 , debido a que estos materiales presentan buenas características por su estructura y composición química, una perovskita que presenta propiedades excelentes y que no posee gran cantidad de estudios es la de zirconato de estroncio ($SrZrO_3$).

En 2005 Terki y colaboradores realizaron un estudio a primeros principios para la determinación de las propiedades estructurales, elásticas y electrónicas de sistemas $BaZrO_3$ y $SrZrO_3$, empleando el método FP-LAW en código WIEN2K mediante un pseudopotenciales tipo GGA, donde emplearon una malla de $7 \times 7 \times 7$ con 64 puntos de alta simetría, obteniendo un parámetro de red de 4.17 \AA y una brecha de banda prohibida de 3.23 eV [10].

Estudios durante el mismo año que Terki fueron llevados por Evarestov y colaboradores en los cuales realizaron estudios Ab initio para el sistema $SrZrO_3$ empleado la teoría del funcional de la densidad en código CRYSTAL-03 mediante LCAO y ondas planas (PW) para posibles aplicaciones en celdas de combustible, sensores de gas de hidrógeno y electrólisis de vapor, empleando una malla de Monkhorst-Pack $8 \times 8 \times 8$ para la perovskita en sus diferentes fases, cúbica, tetragonal y ortorrómbica, añadiendo un valor de función de onda de prueba de 600 eV , obteniendo buenos resultados entre su estudio teórico y lo reportado experimentalmente, teniendo valores para la perovskita cúbica de 4.196 \AA , que difiere en poca cantidad del reportado experimentalmente con un valor

correspondiente de 4.101\AA , obteniendo también resultados para la fase tetragonal con dos parámetros cuyos valores son de 5.935 y 8.393\AA comparándolos con los experimentales que corresponden a 5.870 y 8.309\AA , a su vez reportando el valor de la energía de banda prohibida obtenido en su estudio correspondiente a valores de 3.30 eV para transición directa y 3.37 eV de transición indirecta, siendo valores aun lejanos de los reportados de forma experimental[9].

Vali y colaboradores en 2008 siguieron con estudios teóricos para el sistema SrZrO_3 en código ABINIT mediante el implemento de pseudopotenciales LDA y una malla de $4 \times 4 \times 4$, resultando en la obtención de un parámetro de red con valor de 4.164\AA , empleando una corrección de tipo tijera haciendo que el band gap obtenido de 3.37 eV sufriera una modificación a 5.6 eV mediante un desplazamiento de tipo tijera, permitiendo así reportar con mayor precisión esta propiedad electrónica[11].

Los estudios teóricos que permiten comprender el comportamiento de los materiales antes de una fase experimental en el laboratorio han permitido entender muchos fenómenos de interacción entre los átomos, iones y moléculas, así como el estudio realizado en 2009 por Longo y colaboradores examinaron mediante cálculos Ab initio que la banda de un sistema SrZrO_3 es de transición indirecta que generalmente oscila entre 3.2 y 3.4 eV que difiere de lo reportado en estudios teóricos cuyos valores van de 5.22 a 5.5 eV, mediante código CRYSTAL98 dentro del marco DFT donde emplearon un pseudopotencial híbrido B3LYP para una mayor exactitud[12]. Posteriormente para 2010 Gómez y colaboradores realizaron estudios teóricos a sistemas SrZrO_3 en fase ortorrómbica con la inserción de átomos de Al^{3+} e Y^{3+} en la estructura, teniendo en mente la posible aplicación como conductores de protones en celdas electroquímicas, los iones Al^{3+} poseen un tamaño menor a los iones del Zr, mientras que los iones Y^{3+} poseen un mayor tamaño, generando cambios en la estructura al dopar con estos elementos, mediante código Vienna Ab initio y con el empleo de un pseudopotencial PBE dentro de la aproximación de gradiente generalizada obtuvieron parámetros óptimos de retículo ortorrómbico sin dopar con valores de 5.84 , 5.91 y 8.29\AA , donde la capa de este material con iones de aluminio posee menos distorsiones al flujo de protones

sin dopar y las dopadas con itrio poseen mayor distorsión a causa de la diferencia en sus radios atómicos de cada elemento[13].

Para 2014 Guo y colaboradores realizaron cálculos DFT de sistemas SrZrO_3 con potenciales de onda aumentada en el paquete de vienna mediante aproximación de gradiente generalizado aplicando un potencial de intercambio y correlación híbrido selectivo de funcional de Heyd, Scuseria y Ernzerhof HSE06, en el cual aplicaron una malla de puntos K de $2 \times 2 \times 2$ y $4 \times 4 \times 4$ con un valor de función de onda de prueba de 500 eV, obteniendo como resultado un valor de band gap de 5.68 eV discutiendo que las bandas de valencia son resultado de los estados 2p del O con algunas contribuciones de estados 4d del Zr, mientras que la banda de conducción son principalmente los estados 4d del Zr, la banda de valencia y de conducción sufren diversos desplazamientos a medida que un átomo externo es agregado a la estructura en forma de dopaje[14].

En 2015 Ghazanfar Nazir y colaboradores realizaron un estudio teórico de las propiedades ópticas del zirconato de estroncio en fase cúbica sometido a diferentes presiones donde demostraron el comportamiento indirecto de la banda prohibida, además, también se ha informado de constante dieléctrica estática, banda prohibida óptica, frecuencia de plasma e índice de refracción estático, asimismo demostrando la relación directa entre la constante dieléctrica estática y el índice de refracción estático, demostrando que en todos los valores de presión el material conserva su valor positivo del índice de refracción[15]. Durante este mismo año Roberts I. Eglitis realizo cálculos ab initio de perovskitas BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrZrO_3 y PbZrO_3 empleando código CYRSTAL y pseudopotencial híbrido B3LYP, obteniendo variables estructurales de 4.021, 3.963, 4.195 y 4.220 Å respectivamente para cada sistema, así mismo teniendo grandes aproximaciones en la brecha prohibida con valores de 3.49, 4.15, 5.31 y 5.63 eV, cercanos a un 98 % con relación a los reportados experimentalmente para cada material, denotando que el empleo de potenciales híbridos incrementa la precisión en los resultados teóricos[16].

Una vez presentado los antecedentes relacionados a los estudios teóricos en materiales, procedemos a analizar algunos de los conceptos requeridos para la comprensión del tema de investigación a tratar.

1.2. Marco teórico

1.2.1. Perovskitas

Las perovskitas son cerámicas o sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos, conformando varias familias de materiales que toman estructuras similares entre sí; en particular el mineral CaTiO_3 perovskita natural, escasa en la corteza terrestre, que cristaliza en forma ortorrómbica (pseudocúbica); fueron introducidos por el mineralogista Gustav Rose en 1839 descubiertos en un depósito de minerales en las montañas Ural, posteriormente recibiendo su nombre por el ruso Lev Aleksevich von Petrovski.

Lo interesante de las perovskitas es debido a la disposición atómica particular, pueden presentar comportamientos aislantes, superconductores, semiconductores, conductores metálicos, half metallic; en general propiedades estructurales y electrónicas que las hacen interesantes para el desarrollo tecnológico e industrial.

La correlación cerrada entre sus propiedades químicas y físicas facilitan el cambio estructural con la modificación de variables físicas como presión y temperatura, en la Figura 1.1 se observa una estructura cúbica tipo perovskita[17].

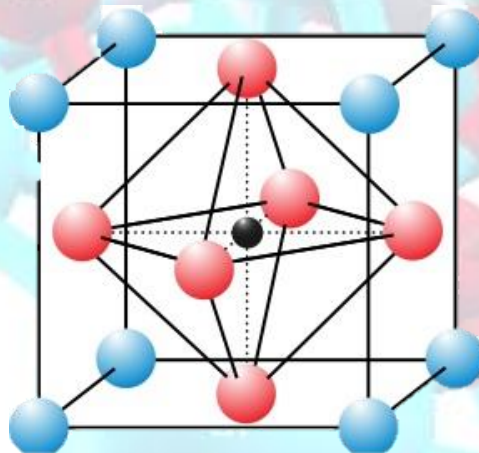


Figura 1.1 Representación cristalográfica de un sólido ABO_3 .

La perovskita es un material que está prácticamente al alcance de todos, debido a que se puede encontrar en las montañas de casi cualquier parte del mundo. Además, aparte de que la existencia de este mineral es abundante, la extracción del mismo es muy barata y lo que más interesa es la ausencia de emisiones durante el proceso para extraer el material, coherente con el objetivo de las placas solares. Esta es, sin duda una, de las principales ventajas que llevan a la perovskita a ser uno de los grandes protagonistas en las energías renovables.

Las aplicaciones más recientes para este tipo de estructuras debido a sus propiedades es que se han empleado en la fabricación de celdas solares aumentando la eficiencia de esos sistemas del 3.8% aproximadamente al 20.1%, convirtiéndolos en la tecnología con mayor crecimiento en el 2014. Sus altas eficiencias y bajos costes de producción sitúan a las células solares de perovskita como una atractiva opción comercialmente viable, y algunas empresas ya han mostrado su interés para introducir este tipo de módulos en el mercado tan pronto como en 2017.

1.2.1.1. Propiedades estructurales

La fórmula general de la estructura perovskita es del tipo ABX_3 , compuesto de tres elementos químicos de naturaleza diferente A, B y X presentando una proporción 1:1:3. Los cationes A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) siendo el catión A el que ocupa los ocho vértices del cubo, el catión B aquel que se encuentra en el centro del cubo al poseer un mayor radio atómico y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa), generalmente ocupando los puntos medios de las caras en los cubos, siendo el elemento de la familia de los halógenos, principalmente empleando el oxígeno.

En la celda unitaria cúbica idealizada de tal compuesto, el átomo del tipo 'A' se sitúa en las posiciones de esquina del cubo (0, 0, 0), el átomo del tipo 'B' se sitúa en la posición central del cuerpo ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) y los átomos de oxígeno se sitúan en las posiciones centradas en la cara ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0).

Los requerimientos de tamaños relativos de los iones para la estabilidad de la estructura cúbica son bastante rigurosos, por lo que un ligero abollamiento y

distorsión puede producir varias versiones distorsionadas con simetría inferior, en las que se reducen los números de coordinación de los cationes A, de los cationes B o de ambos. La inclinación del octaedro BO_6 reduce la coordinación de un catión A desde 12 hasta 8. A la inversa, el descentrado de un catión más pequeño B en su octaedro le permite alcanzar un patrón de enlace estable. El dipolo eléctrico resultante es responsable de la propiedad de la ferroelectricidad y se muestra en perovskitas tales como el $BaTiO_3$ que distorsionan de esta manera[18].

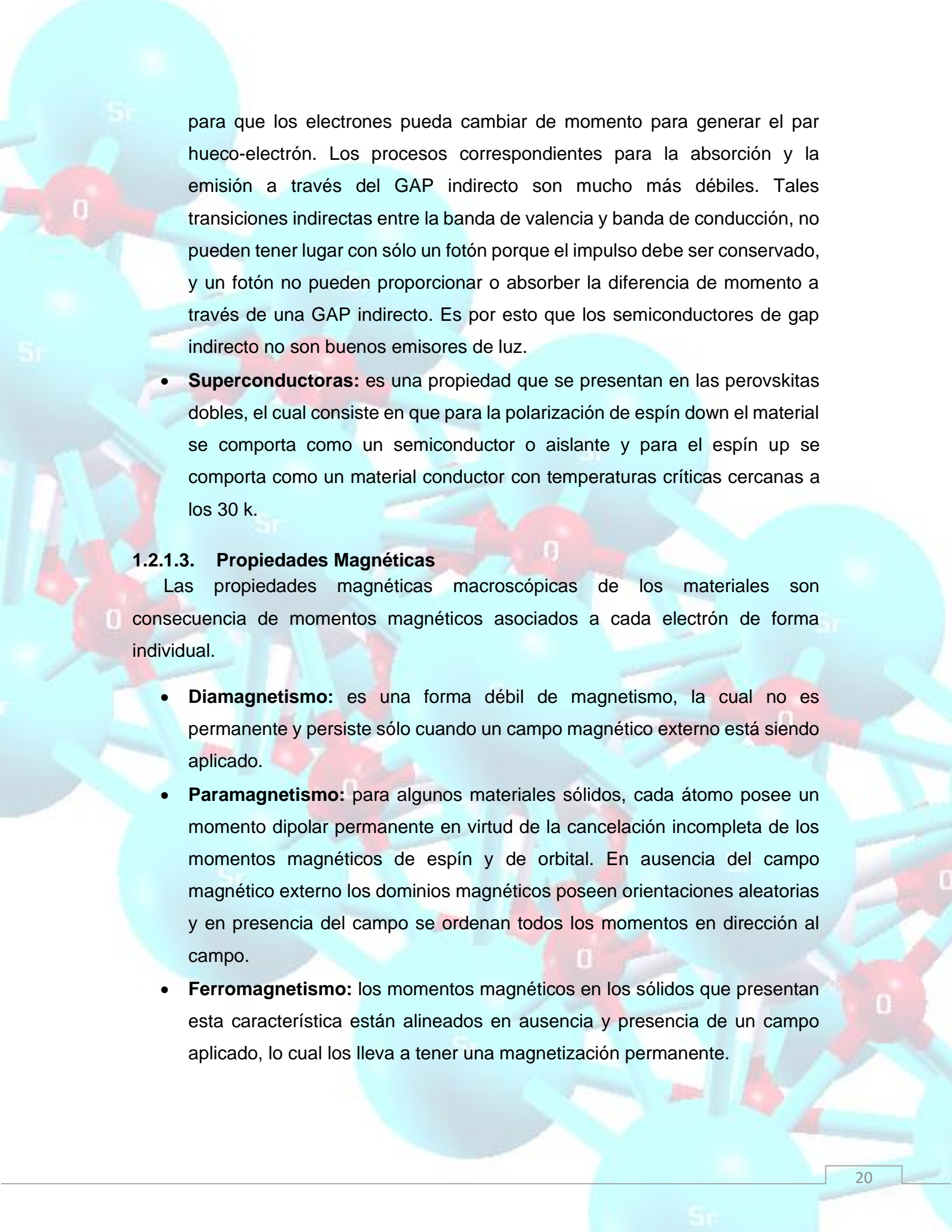
Las fases ortorrómbica y tetragonal son las variantes no cúbicas más comunes.

Las estructuras de perovskita complejas tienen dos cationes 'B' diferentes. Esto da lugar a la posibilidad de variantes ordenadas y desordenadas, también conocidas como perovskitas dobles.

1.2.1.2. Propiedades electromagnéticas de las perovskitas

La capacidad de las perovskitas para conducir la electricidad depende de su estructura y de los cationes que la componen. Dependiendo de esta capacidad de conducción las perovskitas se clasifican en aislantes, conductoras, semiconductoras y superconductoras[19].

- **Aislantes:** las propiedades eléctricas están dominadas por los llamados fenómenos de polarización, esto es, la deformación de la nube electrónica que rodea los átomos y las moléculas que componen al material por efecto del campo eléctrico aplicado.
- **Conductoras:** en este material los fenómenos predominantes al aplicar un campo eléctrico son los de conducción, debido al movimiento de electrones libres en el interior del material arrastrados por el campo eléctrico aplicado.
- **Semiconductoras:** generalmente los semiconductores, la banda prohibida puede ser de dos tipos: brecha energética (GAP) directa o indirecta. La brecha directa hace referencia a que el punto máximo de banda de valencia se encuentra en el mismo valor k que el mínimo de la banda de conducción, mientras que la brecha indirecta los valores correspondientes al máximo de la banda de valencia se ubican en un momento diferente al mínimo de la banda de conducción, generando que se requiera asistencia de un fonón



para que los electrones pueda cambiar de momento para generar el par hueco-electrón. Los procesos correspondientes para la absorción y la emisión a través del GAP indirecto son mucho más débiles. Tales transiciones indirectas entre la banda de valencia y banda de conducción, no pueden tener lugar con sólo un fotón porque el impulso debe ser conservado, y un fotón no pueden proporcionar o absorber la diferencia de momento a través de una GAP indirecto. Es por esto que los semiconductores de gap indirecto no son buenos emisores de luz.

- **Superconductoras:** es una propiedad que se presentan en las perovskitas dobles, el cual consiste en que para la polarización de espín down el material se comporta como un semiconductor o aislante y para el espín up se comporta como un material conductor con temperaturas críticas cercanas a los 30 k.

1.2.1.3. Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de momentos magnéticos asociados a cada electrón de forma individual.

- **Diamagnetismo:** es una forma débil de magnetismo, la cual no es permanente y persiste sólo cuando un campo magnético externo está siendo aplicado.
- **Paramagnetismo:** para algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento dipolar permanente en virtud de la cancelación incompleta de los momentos magnéticos de espín y de orbital. En ausencia del campo magnético externo los dominios magnéticos poseen orientaciones aleatorias y en presencia del campo se ordenan todos los momentos en dirección al campo.
- **Ferromagnetismo:** los momentos magnéticos en los sólidos que presentan esta característica están alineados en ausencia y presencia de un campo aplicado, lo cual los lleva a tener una magnetización permanente.

- **Antiferromagnetismo:** los momentos magnéticos son antiparalelos en presencia de un campo externo, lo que indica un material que no presenta magnetización.

Dentro de estos materiales una perovskita de gran interés aunque con relativamente pocos estudios es la zirconato de estroncio[20].

1.2.1.4. Perovskita de zirconato de estroncio.

El zirconato de estroncio pertenece a la familia de las perovskitas con fórmula general ABO_3 [21]. El $SrZrO_3$ posee propiedades interesantes, como una alta constante dieléctrica de 21 a 10 KHz[22], la cual es una medida de la permitividad estática relativa de un material, un módulo de Young de 174 GPa, resistencia mecánica cercana a los 9.2 GPa y una temperatura de fusión cercana a los 2650°C[23], debido a esto este material presenta potenciales aplicaciones en materiales ópticos para celdas solares, fotocatalisis entre otras, este material presenta transiciones trifásicas desde ortorrómbico ($Pnma$), ortorrómbico ($Cmcm$), tetragonal ($I4/mcm$) a cúbico ($Pm3m$) desde los 970 K, 1100 K y 1440 K, siendo la estructura cúbica la más estable dentro de este material, sus propiedades electrónicas como un material dieléctrico (aislante) son que posee una energía de banda prohibida de 5.6 eV [24–26].

Tabla 1.1 Propiedades Zirconato de estroncio.

Propiedades del Zirconato de estroncio	
Fórmula	$SrZrO_3$
Peso Molecular	226.84 g/mol
Punto de Fusión	2700 °C
Punto de Ebullición	9000 °C
Densidad	5.5 g/cm ³
Solubilidad	Despreciable
Masa exacta	225.795062 g
Tenacidad a la fractura	1.5 MPa*m ^{1/2}

Los valores absolutos de evaporación de este material en el intervalo de temperatura de 1700-2000 °C están mucho más cerca de los que presenta la espinela de magnesia. El zirconato de estroncio conserva las propiedades aislantes incluso a una alta gama de temperaturas (1700-2000°C), de igual forma este material presenta alta resistencia a la corrosión en vapores alcalinos y se funde.

Los inconvenientes de este material son su resistencia relativamente baja. Esto está determinado por su baja resistencia al calor, sin embargo, en algunos estudios han demostrado forma de incrementar esta resistencia, E. A. Slonimskaya y colaboradores[27] informan de la existencia de un refractario de SrZrO_3 con estructura fragmentaria que posee una alta resistencia al calor.

Por sus propiedades, los materiales cerámicos de zirconato de estroncio se emplean en metalurgia, energía nuclear, en la producción de refractarios, pastas para crisoles donde se funden metales, fundiciones alcalinas y materiales estructurales en hornos de alta temperatura.

Debido a estas características tan peculiares y estudios previos, este sistema puede ser considerado como un gran candidato para emplear en el diseño de estructuras más complejas, así como sistemas confinados, esto para el estudio de sus propiedades y ver su posible empleo como componente de estructuras metamateriales.

1.2.2. Metamateriales

En 1968 Víctor Veselago, un físico de la antigua Unión Soviética, examinó la posibilidad de propagación de ondas electromagnéticas en un medio material que tuviera, simultáneamente, permitividad eléctrica ϵ y permeabilidad magnética μ negativas lo cual produce una inversión de la ley de Snell[28], sin dejar de mencionar la velocidad de fase es una de las características que distinguen a este tipo de materiales. En la década de los 90 aparecen las primeras propuestas para llevar a la práctica dichos materiales donde se utilizan estructuras periódicas, que combinan medios con Permitividad Eléctrica y Permeabilidad Magnética negativas. Por ello se plantea que hoy existe la posibilidad de controlar las propiedades

electromagnéticas de estas estructuras y esto a su vez abre un amplio horizonte de investigación para el Electromagnetismo Avanzado con materiales que posean una estructura con homogeneidad efectiva[29].

Una estructura con homogeneidad efectiva es una estructura cuyo tamaño de celda o distancia promedio entre los componentes que la conforman, la cual será llamada p , es mucho más pequeña que la longitud de onda de la señal que será guiada por dicha estructura (λ_g) (ecuación 1.1).

$$p < \lambda_g/4 \quad 1.1$$

Esta condición asegura que el fenómeno de refracción será dominante sobre el fenómeno de dispersión cuando una onda se propague dentro de un MTM¹. Si esta condición se cumple, la estructura se comporta como un verdadero material, en el sentido de que las ondas no perciben el enrejado de la estructura, es decir perciben a la estructura como una unidad no como la unión de varios componentes; siendo por tanto electromagnéticamente uniforme, en la dirección de la propagación de las ondas.

Los materiales postulados por estos investigadores recibieron el nombre de metamateriales dado a que poseen propiedades mejores a la de los materiales presentes en la naturaleza, lo cual hace referencia al prefijo meta en su nombre, que viene del griego y significa “más allá de”. Dado a que estos materiales presentan una modificación en su permitividad eléctrica y su permeabilidad magnética tomando un valor negativo, se les conoce también como materiales zurdos (Left Handed Materials o LHM)[30–32].

1.2.2.1. Materiales Zurdos (Left Handed Materials ó LHM)

Como consecuencia: las ondas electromagnéticas pasando de un medio convencional (RHM) a uno zurdo se refractarán hacia el mismo lado de la normal → refracción negativa esto se aprecia en la Figura 1.2, dicho comportamiento es la integración de un medio con valores negativos en la permitividad eléctrica ϵ y la permeabilidad magnética μ , que a su vez modifica el índice de refracción de un

¹ MTM: Metamaterial

material a una magnitud negativa, permitiendo obtener un material con invisibilidad a ciertas frecuencias de radiación electromagnética[33,34].

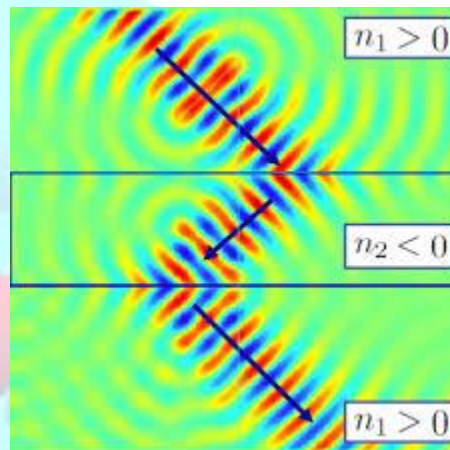


Figura 1.2 Refracción Negativa.

El fenómeno de refracción negativa permitiría la manipulación de las ondas electromagnéticas en un medio material.

1.2.2.2. Materiales Zurdos

La característica más estudiada e importante de los medios LHM es el signo negativo en su índice de refracción[35].

Cuando se habla de metamateriales es común leer en los artículos de divulgación científica el concepto de índice de refracción negativo, cabe aclarar que ese puede ser el parámetro deseado en un material específico, como sería el caso de un dispositivo para lente perfecta. Para otras aplicaciones, tales como dispositivos de encubrimiento y superantenas es suficiente que el índice de refracción de diseño varíe entre un número menor a 1 y 0 para que el principio de Fermat actúe como un máximo.

Analizando la ley de Snell presentada en la ecuación 1.2.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad 1.2$$

Cuando el índice de refracción del metamaterial es igual a $n_2=-1$, la ecuación 1.2 se modifica a la ecuación 1.3.

$$n_1 \sin \theta_1 = - \sin \theta_2 \quad 1.3$$

Como se puede observar en la ecuación anterior, un rayo incidente dentro de un metamaterial se refractará del mismo lado de la normal que el incidente.

Teniendo en cuenta que, si el índice de refracción de un medio es negativo, entonces el ángulo refractado, de acuerdo con la ley de Snell, también debe volverse "negativo"[36]. Esto sugiere que la refracción es anómala, y el ángulo refractado está en el mismo lado de la interfaz normal como es el ángulo de incidencia.

Dado a que estas propiedades se presentan por la generación de estructuras diseñadas con un ordenamiento específico, los métodos de fabricación de estos materiales principalmente se basan en métodos descendente (Top-Down) y ascendente (Bottom-Up)[37], a continuación, se presenta la técnica más empleada en la formación de estructuras metamateriales.

1.2.2.3. Litografía de haz de electrones

Entre las técnicas de litografía descendentes, el enfoque más común consiste en utilizar resinas para su exposición a partículas energéticas (electrones o iones) o fotones que permitan ser focalizados a escalas de micro- o nanómetros. Debido a dicha irradiación las áreas que son irradiadas son sometidas a modificaciones estructurales o químicas, lo que conlleva a la estructuración del material, las litografías más empleadas para la nanofabricación es el empleo de haces de partículas de electrones ("e-beam") y se basa en la definición de motivos submicrométricos mediante el barrido de un haz energético de electrones sobre una resina depositada en el material, ver la Figura 1.3 donde se representa el esquema de formación de estructuras por litografía de haz de electrones[38].

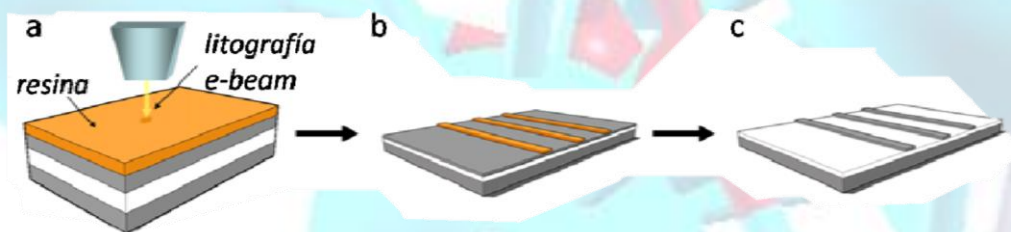


Figura 1.3 Esquema de creación de estructuras por e-beam: (a) Irradiación de la resina por haz de electrones; (b) revelado de la resina; (c) ataque químico para formación de estructura deseada.

Debido a estas características especiales que poseen los metamateriales son candidatos idóneos en el ámbito de la óptica, acústica, entre otras áreas dado a que al poseer una estructura homogénea controlada tienden a ser materiales diseñados para diversas aplicaciones, a continuación, se muestran alguna de las aplicaciones de estos materiales.

1.2.2.4. Aplicaciones de los metamateriales

Para aplicaciones Ópticas, el tamaño de las partes que forman el metamaterial varía desde nanómetros hasta un micrómetro, mientras que para aplicaciones en comunicaciones se necesitan tamaños de micrómetros a milímetros, los metamateriales hoy en día tienen innumerables aplicaciones tanto en la rama Óptica como en la rama de las comunicaciones[39,40]. A continuación, se muestran algunas de ella:

- Una de las aplicaciones más populares radica en la fabricación de lentes planas, en general la forma de las lentes Ópticas es lo que define sus propiedades y para algunas aplicaciones específicas la forma de la lente es complicada de fabricar.
- Se utilizan en la fabricación de antenas pequeñas de móviles o de satélites en los que se quieren agrupar un gran número de antenas en un espacio mínimo.
- Desarrollo de imágenes ópticas de elevada resolución y de nanocircuitos de ordenadores muy veloces.
- El uso de los Cristales Electromagnéticos permite la eliminación de bandas espurias en filtros de microondas, en el campo de los circuitos de microondas es habitual confinar la señal mediante la utilización de líneas de transmisión que suponen un medio guiado para la radiación que viaja a través de ellas.
- Se utilizan en el diseño de líneas de transmisión, acopladores, defasadores y circuitos híbridos con dos bandas de funcionamiento.
- Una de las principales aplicaciones de los metamateriales es su empleo como antenas “leaky-wave” en un determinado rango de frecuencias, donde proporcionan un barrido completo de haz.

- Se emplean en estructuras planas como son las antenas de microcinta. En este tipo de antenas estas estructuras pueden tener varias aplicaciones. Una de estas aplicaciones puede ser el diseño de antenas de microcinta multifrecuencias (o sea trabajan con un número definido de frecuencias). Por otra parte, como se conoce, las antenas de microcinta con parche rectangular son de banda estrecha y la polarización es vertical. A raíz de esto último se han construido utilizando metamateriales que no solo aumentan la banda de trabajo, sino que también logran polarización horizontal[41].
- Encubrimiento e invisibilidad, Invisibilidad electromagnética, invisibilidad acústica y reducción de firma.

Debido a estas propiedades la interacción entre luz y materia es de gran importancia para determinar si un sistema puede ser empleado en estructuras metamateriales.

1.2.3. Luz y Materia

1.2.3.1. Naturaleza electromagnética de la luz

Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética de un conjunto de ondas, en general existen diversos tipos de ondas con diferentes valores en sus frecuencias, y también por la forma en que se producen, a continuación, se muestra la escala de los diversos tipos de ondas electromagnéticas que se conocen, la Figura 1.4 muestra el esquema que representa al espectro electromagnético. Todas las ondas que constituyen esta gama se propagan en el vacío con la misma velocidad y son originadas por la aceleración de cargas eléctricas de los electrones, entonces cada vez que un electrón es acelerado, radia cierto tipo de onda electromagnética, lo que depende de la aceleración que se proporcione a la carga[42].

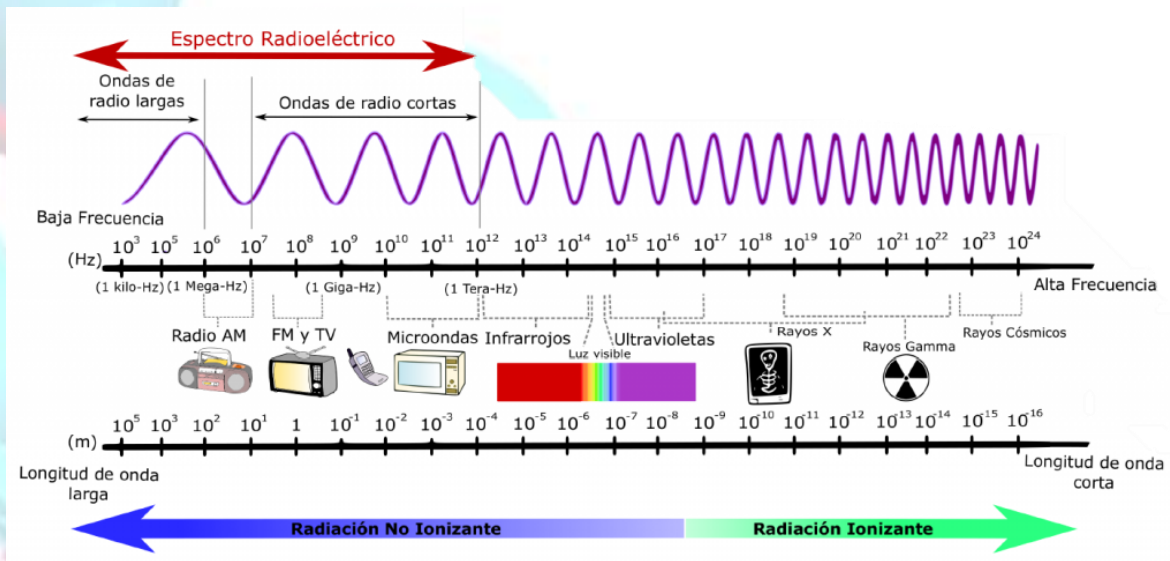


Figura 1.4 Espectro electromagnético.

1.2.3.2. Interacción Luz/Materia

En 1873 se presentó un acontecimiento muy importante para la historia de los modelos de la luz; James Clerk Maxwell publicó en su trabajo “Treatise on electricity and magnetism” una formulación matemática de las leyes de la electrostática², electrodinámica³ e inducción magnética⁴.

J. C. Maxwell se basó en los descubrimientos anteriores sobre los campos magnéticos. De acuerdo con Michael Faraday, los imanes crean a su alrededor campos magnéticos muy fáciles de ver si se emplean otros imanes o limaduras de hierro.

De igual forma que los campos magnéticos interactúan entre ellos, los campos eléctricos poseen una interacción entre sus cargas y también se propagan por el espacio al igual que sus contrapartes magnéticas[43].

Maxwell combinó los efectos entre campos magnéticos y eléctricos, junto con las interacciones que ocurren entre ellos. Para conseguir el “ajuste” de dichos fenómenos inventó un tipo de corriente que llamó de “desplazamiento”, mediante

² Parte de la física que estudia las interacciones entre las cargas eléctricas en reposo.

³ Parte de la física que estudia el fenómeno de la electricidad en movimiento.

⁴ Es la magnitud física que caracteriza al vector que representa al campo magnético

esto Maxwell generó sus ecuaciones que permiten corroborar esto, ver ecuación 1.4 [44].

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \dots\dots 1.4.1$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \dots\dots 1.4.2$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \dots\dots 1.4.3$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \dots\dots 1.4.4$$

Donde:

\vec{E} = Campo eléctrico existente en el espacio, creado por las cargas.

\vec{D} = Campo dieléctrico que resume los efectos eléctricos de la materia.

\vec{B} = Campo magnético existente en el espacio, creado por las corrientes.

\vec{H} = Campo magnético que resume los efectos magnéticos de la materia.

ρ = Densidad de cargas existentes en el espacio.

\vec{J} = Densidad de corriente, mide el flujo de cargas por unidad de tiempo y superficie, es igual a $\vec{J} = \rho \vec{v}$.

Las dos primeras ecuaciones son la ley de Faraday y la ley de Ampere y se consideran las ecuaciones de Maxwell principales, puesto que las ecuaciones (1.4.1) y (1.4.2), conocidas como leyes de Gauss, se pueden deducir de las principales en combinación con la ecuación de continuidad, ecuación 1.5:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad 1.5$$

La relación anterior expresa que la carga no se crea ni se destruye. La permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética de un medio intervienen en las ecuaciones de Maxwell a través de las relaciones constitutivas, que para un medio lineal se aprecia en la ecuación 1.6.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \dots\dots 1.6.1$$

$$\vec{B} = \mu\vec{H} = \mu_r\mu_0\vec{H}.....1.6.2$$

Las ecuaciones mencionadas con anterioridad, permiten entender el comportamiento electromagnético en diferentes medios, a través de las propiedades de los sistemas de estudio.

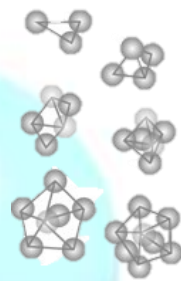
Debido a estas características, propiedades y aplicaciones que se buscan, se plantea el estudiar el material a partir del confinamiento del sistema (nanomateriales) que permitan determinar el empleo y la posible fabricación de estructuras metamateriales es de gran importancia debido a que cuando un sistema tiende a confinarse presenta propiedades inusuales.

1.2.4. Nanomateriales

Una de las clasificaciones propuestas más acertadas para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Así, y según la definición de nanomaterial dada con anterioridad, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada. La importancia de estas nanoestructuras viene determinada por la cantidad de aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, la separación, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, contaminantes y energía[45].

1.2.4.1. Estructuras 0D

Son materiales que presentan confinamiento en todas sus direcciones, así mismo todas sus dimensiones están dentro del rango de nanómetros, algunos ejemplos de estas estructuras son: Fullerenos, Partículas coloidales, Puntos cuánticos (Qdots), Nanocluster, Nanopartículas de Au y Ag, ver la Figura 1.5.

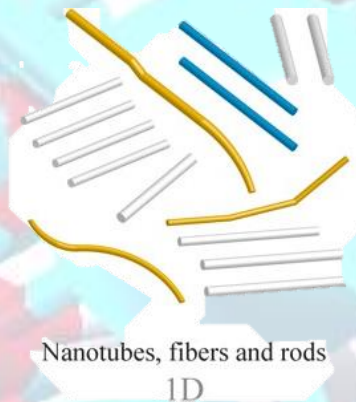


Clusters
0D

Figura 1.5 Ejemplo de estructuras 0D.

1.2.4.2. Estructuras 1D

Estos materiales presentan confinamiento en 2 de sus direcciones, a su vez que 1 de sus dimensiones sale de rango nanométrico >100 nm, algunos de sus ejemplos son: Nanoalambre, Nanotubos, Nanofibras, Nanovarillas, en la Figura 1.6 se aprecia un ejemplo de estas estructuras.

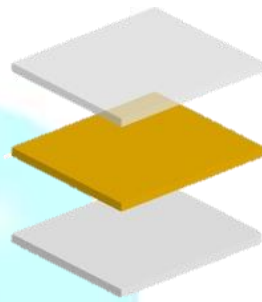


Nanotubes, fibers and rods
1D

Figura 1.6 Ejemplo de estructuras 1D.

1.2.4.3. Estructuras 2D

Son materiales que presentan confinamiento en solo 1 de sus direcciones de crecimiento, al mismo tiempo que 2 de sus dimensiones son de tamaños mayores a los 100 nm saliendo del rango nanométrico, ejemplos de estas son: Monocapas, Nanorecubrimientos, Películas delgadas, etc., en la Figura 1.7 se muestra un ejemplo de estas estructuras.



Films and coats
2D

Figura 1.7 Ejemplo de estructuras 2D.

1.2.4.4. Estructuras 3D

Este tipo de nanoestructuras normalmente no son consideradas dentro de los materiales nanoestructurados debido a que no posee un confinamiento y todas sus dimensiones salen del rango de los 100 nm, pero debido a que está compuesta de estructuras pertenecientes a las categorías anteriores es que se considera nanoestructura, algunos de los ejemplos de estas estructuras son: Policristales, Nanobobinas, Nanoflores, etc., en la Figura 1.8 se aprecia un ejemplo de estas estructuras.



Polycrystals
3D

Figura 1.8 Ejemplo de estructuras 3D.

Dentro de estas estructuras la complejidad en sus análisis para determinar sus propiedades, al igual que la obtención de forma experimental son de difícil acceso, debido a esto el estudio de materiales de forma teórica que permitan comprender la interacción entre átomos, iones y moléculas es en la actualidad de gran importancia en los grupos de investigación con enfoque científico-tecnológico en el desarrollo

de nuevas estructuras con mejores propiedades que permitan una mejor calidad de vida, por ello diferentes teorías basadas en mecánica cuántica permiten el estudio de materiales de forma teórica para determinar sus propiedades y características antes de un desarrollo experimental.

1.2.5. Principios de la mecánica cuántica

En física cuántica el estado físico de mínima energía de una partícula o un sistema de partículas se representa mediante la función de onda independiente del tiempo $\psi(r)$ a través de la solución de la ecuación de Schrödinger[46], donde esta ecuación permite determinar la función de onda, que proporciona la densidad de la probabilidad de encontrar un electrón en un punto determinado del material; para una sola partícula esta ecuación se formula como se aprecia en la ecuación 1.7:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r) = \hat{H}\Psi(r) \quad 1.7$$

Para un sistema multielectrónico la ecuación 1.7 sufre una modificación como se presenta en la ecuación 1.8:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad 1.8$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, el cual es la contribución de energía cinética y potencial del sistema. La función de onda, tal como se muestra en la ecuación anterior, no tiene un significado físico. Es el módulo de la función la que conlleva un concepto más tangible: ésta da el valor de la probabilidad de encontrar un electrón en un lugar dado y en un espacio determinado. Esta definición anterior se extiende naturalmente al concepto de densidad electrónica, la cual dice la distribución de carga como función de las coordenadas espaciales y temporal[47].

Para poder obtener una función de onda que sea aceptable que permita predecir situaciones físicas reales existen algunas restricciones:

- La función de onda solo puede tener una correspondencia uno a uno con las coordenadas que la definen.
- No puede llegar a tener valores infinitos en ningún espacio real.

- La función debe de ser continua, pero la derivada puede ser continua por partes

La ecuación funciona con un buen grado de exactitud en el caso del átomo de hidrogeno, ya que reproduce los resultados encontrados por Bohr.

“Las leyes fundamentales para el tratamiento matemático de una gran parte de la física y de la Química entera está completamente determinada, la dificultad radica en la aplicación de estas leyes lo que lleva a que las ecuaciones sean demasiado difíciles de resolver”.

En este punto de la historia es cuando comienzan a surgir los primeros químicos cuánticos, aquellos que teniendo las bases de la ecuación de Schrödinger intentaron aplicar métodos aproximados a moléculas y sistemas de átomos con más de un solo electrón.

Para poder analizar las propiedades de los sólidos es necesario analizar sus constituyentes atómicos para eso es necesario la resolución de la ecuación de Schrödinger, esto como lo indica la ecuación se necesita diagonalizar el hamiltoniano para así poder determinar los valores y estados del sistema, mediante los cuales se determinan las propiedades como densidad electrónica, enlaces químicos, propiedades estructurales y propiedades tanto eléctricas como magnéticas. Considerando que los sistemas de interés en física del estado sólido están constituidos por partículas del orden del número de Avogadro⁵, se presentan muchas dificultades para la obtención del hamiltoniano debido al tamaño y complejidad de la matriz. Debido a esto es necesario escribir el hamiltoniano teniendo en cuenta sólo las interacciones electrostáticas y desacoplando las coordenadas de los núcleos y electrones, obteniendo así la ecuación 1.9[48].

$$\hat{H} = T_{nucl} + T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{el-nucl} + V_{el-el} \quad 1.9$$

Aun considerando el hamiltoniano de esta forma no es posible dar solución a la ecuación de Schrödinger excepto para casos como el del átomo de hidrogeno, para

⁵ 6.022x10²³ mol⁻¹

realizar esto con sistemas multielectrónicos con una exactitud razonable es necesario realizar algunas aproximaciones que no corresponden a funciones triviales, a continuación, se describe la aproximación más empleada que se hace para el sistema de iones y electrones.

1.2.5.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación tiene en cuenta que los electrones son mucho más livianos que el núcleo (10^3 a 10^5 veces), por eso su movimiento es más rápido al poseer una menor masa. Mientras que el núcleo reacciona a una perturbación en el sistema a escala de picosegundos (10^{12} s), los electrones lo hacen a escala de femtosegundos (10^{15} s). Por tanto, se asume como primera aproximación, que el movimiento de los sistemas (N_e electrones y N_n núcleos) es desacoplado, por lo que los electrones permanecen en su estado base para cualquier configuración del núcleo.

Con esta aproximación la distribución espacial de los núcleos determina el potencial con que los electrones se mueven, esto permite desprestigiar las interacciones entre núcleos y su energía cinética ya que solo se considera la configuración instantánea de los electrones. Así mismo es posible desacoplar las coordenadas de los núcleos de las de los electrones, permitiendo escribir el hamiltoniano como se aprecia en la ecuación 1.10.

$$H_{el}(\{R\}) = T_{el} + V_{el-nucl} + V_{el-el} \quad 1.10$$

Debido a este hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para los electrones con la configuración fija del núcleo está dada por la ecuación 1.11.

$$H_{el}(\{R\})\phi(\{R\}) = E_{el}(\{R\})\phi(\{R\}) \quad 1.11$$

Para ambas ecuaciones las coordenadas de los núcleos R no son variables, son parámetros. El núcleo se asume que posee un movimiento con base a la ecuación atómica de Schrödinger como lo muestra la ecuación 1.12.

$$(T_{nucl} + V_{nucl-nucl} + E_{el}) \Theta R = E_{nucl} \Theta (R) \quad 1.12$$

La superficie de energía potencial o superficie de energía de Born-Oppenheimer $V_{BO} = V_{nucl-nucl} + E_{el}$, se considera como la energía del movimiento nuclear.

Posterior a esta aproximación aparecieron diferentes teorías que facilitarían la solución de la ecuación de Schrödinger de un cálculo de $3N_e$ variables a pocas variables como la teoría del funcional de la densidad que hace que el cálculo de la estructura y sus propiedades dependa de la densidad electrónica del material.

1.2.5.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por siglas en inglés)

En 1964 Hohenberg Y Kohn 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 determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $p_r(x, y, z)$, la cual es una función que solo depende tres variables, por lo cual se puede decir que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de p_0 y se escribe $E_0 = E_0[p_r]$. La teoría del funcional de la densidad intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental p_r .

Así la teoría del funcional de la densidad DFT, propone usar la densidad electrónica que depende únicamente de tres variables (x, y, z) para encontrar la energía del sistema, en lugar de la función de onda polieletrónica que depende de $3N$ variables[17].

Por lo tanto, la teoría de la funcional de la densidad es un método computacional de modelado en mecánica cuántica utilizado en física, química, y ciencia de los materiales para investigar la estructura electrónica (principalmente el estado base) de cristales y sistemas de muchos cuerpos como nanoestructuras y moléculas. Para determinar las propiedades de un sistema esta teoría utiliza funcionales que dependen de la densidad electrónica, de esto deriva su nombre, que se encuentra entre los métodos más versátiles con empleo dentro de la física de materia condensada, física computacional y química computacional. En la actualidad esta teoría reproduce propiedades que concuerdan con mediciones experimentales

permitiendo así la disminución en costos por marcar una ruta previa a la realización de un material de forma experimental.

El requisito de normalización de la función de onda garantizada es que la integral de la densidad electrónica corresponda a número de electrones como se aprecia en la ecuación 1.13.

$$\int \rho(r) dr = N \quad 1.13$$

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born- Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados.

El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $v(r)$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación presentada en la ecuación 1.14.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}\rho(r) + V_{ext}\rho(r) \quad 1.14.1$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)v(r) \quad 1.14.2$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$.

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E[\rho]$.

Debido a la complejidad de realizar los cálculos de forma manual, se desarrollaron los diferentes métodos computacionales que se basaran en estas

teorías para el estudio de los diferentes materiales o estructuras de difícil estudio de forma experimental.

1.2.5.3. Métodos computacionales

Los métodos de simulación molecular que permiten obtener información de un sistema de estudio y estos se pueden agrupar en dos grandes grupos: los métodos cuánticos y clásicas, dentro de los cuales los primeros representan el sistema molecular mediante un conjunto de núcleos y electrones, que siguen las leyes fundamentales de la mecánica cuántica.

Para la comprensión de estos métodos, sus fundamentos teóricos se deben describir.

1.2.5.4. Teorema de Bloch

Se supone que los electrones de conducción del cristal (los denominados electrones de valencia) se encuentran sometidos a un potencial periódico $V(\mathbf{r})$, con la periodicidad de la red cristalina, como se aprecia en la ecuación 1.15.

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}n) = V(\mathbf{r}) \quad 1.15$$

Donde este potencial periódico posee la misma periodicidad de la red de Bravais y se puede desarrollar en series de Fourier de ondas planas $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, a su vez debido a las características de periodicidad, solo se da en los vectores de la red recíproca, $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ con h, k, l enteros y a los vectores base de la red recíproca como se aprecia en la ecuación 1.16.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad 1.16$$

Para el coeficiente de Fourier dado por

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V} \int V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 1.17$$

La función de onda para el electrón se puede desarrollar en formas de serie de Fourier, para términos de todos los vectores \mathbf{k} . La forma más sencilla del desarrollo es una combinación de ondas planas como se muestra en la ecuación 1.18.

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_k C_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad 1.18$$

El teorema de Bloch describe el movimiento de los electrones en un sólido basándose en las hipótesis siguientes:

- Los átomos del cristal forman una estructura periódica y ocupan las posiciones de una red de Bravais denotadas por el vector \mathbf{r} .
- Debido al ordenamiento de los átomos, el potencial del cristal es una función periódica que cumple $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ para todo vector de traslación \mathbf{R} de la red.
- Los electrones son independientes, no interactúan entre sí y cada uno satisface la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico.

Al partir de estas bases, este teorema establece que los autoestados ψ de un electrón vienen dados por el producto de la función de onda y una función periódica en \mathbf{R} llamada función de Bloch como se muestra en la ecuación 1.19

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad 1.19$$

La parte exponencial de la función de onda de Bloch es una onda plana que permite describir el comportamiento global de los electrones en el cristal, mientras que la función periódica $u_{\mathbf{k}}$ describe el movimiento local de los electrones de Bloch en las proximidades del núcleo, mientras que el subíndice \mathbf{k} describe la función de onda de Bloch, de igual forma estos valores pueden diferir entre los diversos estados electrónicos del mismo cristal, pero la función de onda siempre se mantiene de la forma expresada en la ecuación 1.19[49].

1.2.5.5. Estructura de bandas

En física del estado sólido, la estructura de bandas electrónicas, simplemente conocida como estructura de bandas, de un sólido describe el rango de niveles de energía que los electrones pueden tener dentro de él, así como los rangos de energía que pueden no tener denominados espacios de banda o prohibidos.

La teoría de bandas deriva en las funciones de onda de la mecánica cuántica permitidas para un electrón en una red grande y periódica de átomos o moléculas.

Esta teoría se ha utilizado con éxito para explicar propiedades físicas de los sólidos, como la resistividad eléctrica y la absorción óptica, esto constituye la base de la comprensión de todos los dispositivos de estado sólido (transistores, celdas solares, etc.)

Los electrones de un solo átomo aislado ocupan orbitales atómicos, los cuales cada uno tiene un nivel energético discreto. Cuando dos o más átomos se unen formando una molécula, sus orbitales atómicos se superponen, pero debido al principio de exclusión de Pauli que hace mención que dos electrones no pueden poseer los mismos números cuánticos en una molécula diatómica cada orbital atómico se divide en dos orbitales moleculares de diferente energía, lo cual permite a los electrones de orbitales atómicos anteriores ocupen la estructura orbital que se forma sin que ninguno tenga la misma energía.

De manera similar, si un gran número N de átomos idénticos se unen para formar un sólido, como una red cristalina, los orbitales atómicos de los átomos se superponen. Dado a lo que dicta principio de exclusión de Pauli, cada orbital atómico se divide en N orbitales moleculares discretos, cada uno con una energía diferente. Dado que el número de átomos en una pieza macroscópica de sólido es un número muy grande ($N \sim 10^{22}$), el número de orbitales es muy grande y, por lo tanto, están muy poco espaciados en energía (del orden de 10^{-22} eV). La energía de los niveles adyacentes está tan cerca que pueden considerarse como un continuo, una banda de energía.

Esta formación de bandas es principalmente una característica de los electrones más externos (electrones de valencia) en el átomo, que son los que participan en los enlaces químicos y la conductividad eléctrica. Los orbitales internos de los electrones no se superponen en un grado significativo, por lo que sus bandas son muy estrechas (Figura 1.9).

Los espacios de banda son esencialmente rangos de energía sobrantes que no están cubiertos por ninguna banda, como resultado de los anchos finitos de las bandas de energía. Las bandas tienen diferentes anchos, y los anchos dependen del grado de superposición en los orbitales atómicos de los que surgen. Como

resultado, tiende a haber grandes espacios de banda entre las bandas centrales. Las bandas más altas involucran orbitales comparativamente más grandes con más superposición, haciéndose progresivamente más anchas a energías más altas, de modo que no hay espacios de banda en energías más altas.

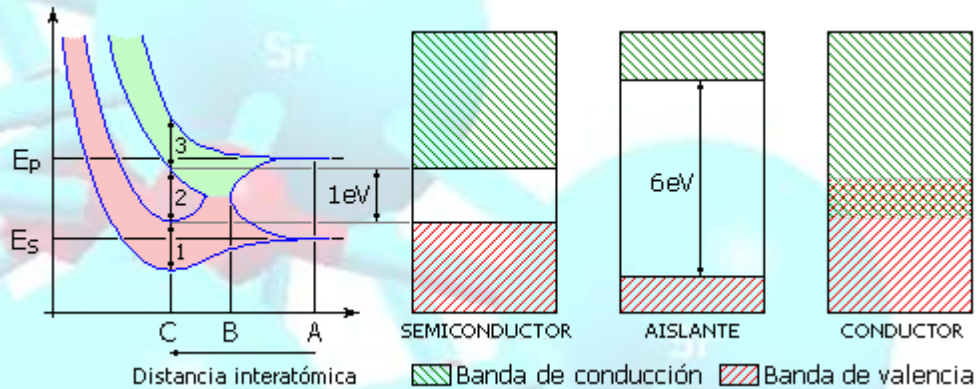


Figura 1.9 Esquema de formación de las bandas con base a orbitales atómicos.

Es difícil visualizar la forma de una banda en función del vector de onda, ya que requeriría una gráfica en un espacio de cuatro dimensiones, E vs. k_x, k_y, k_z . En la literatura científica es común ver gráficas de estructura de bandas que muestran los valores de $E_n(\mathbf{k})$ para valores de \mathbf{k} a lo largo de líneas rectas que conectan puntos de simetría, a menudo etiquetados como Δ, Λ, Σ o $[100], [111]$ y $[110]$, respectivamente[50].

Otro método para visualizar la estructura de la banda es trazar una isosuperficie de energía constante en el espacio del vector de onda, mostrando todos los estados con energía igual a un valor particular. La isosuperficie de estados con energía igual al nivel de Fermi se conoce como superficie de Fermi.

Las brechas de banda de energía se pueden clasificar utilizando los vectores de onda de los estados que rodean la brecha de banda:

- Banda prohibida directa: el estado de menor energía por encima de la banda prohibida tiene la misma k que el estado de mayor energía debajo de la banda prohibida como se aprecia en la Figura 1.10a.
- Band gap indirecto: los estados más cercanos por encima y por debajo del band gap no tienen el mismo valor k ver Figura 1.10b.

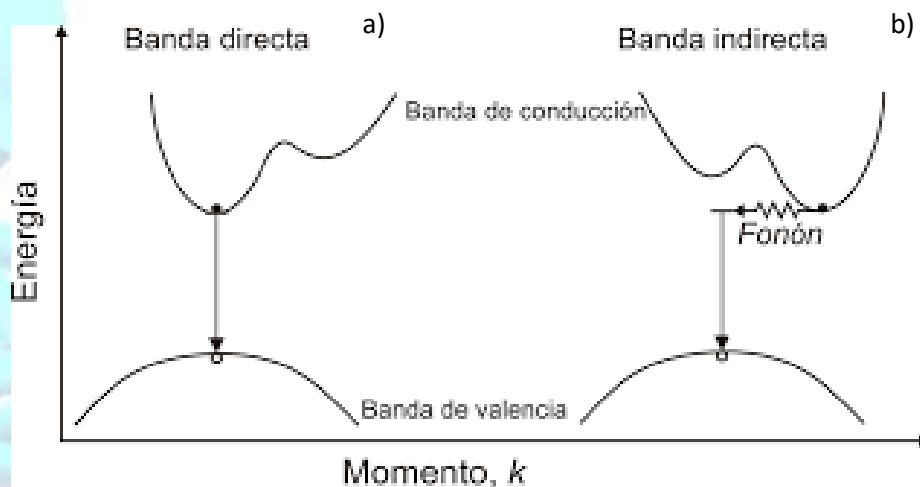


Figura 1.10 a) Brecha prohibida directa, b) Brecha prohibida indirecta.

1.2.5.6. Densidad de estados electrónicos

La densidad de estados (DOS) en un sistema físico caracteriza el número existente de estados por cada intervalo de energía. En un sistema cuántico finito (partícula en un pozo) existe un número discreto de estados posibles de la energía, de modo que la densidad de estados será una distribución discreta; en cambio en sistemas infinitos las energías accesibles forman un continuo de modo que la densidad de estados formará también un continuo. La densidad de estados depende esencialmente del tipo de interacción del sistema (ya que es esta la que determina la cuantización de las energías). Es un concepto central en física estadística ya que el comportamiento de la densidad de estados marca el comportamiento del sistema.

En la física del estado sólido y la física de la materia condensada, la densidad de estados (DOS) de un sistema describe la proporción de estados que debe ocupar el sistema en cada energía. La densidad de estados se define como, el número de estados en el sistema de volumen cuyas energías se encuentran en el rango. Se representa matemáticamente como una distribución mediante una función de densidad de probabilidad, y generalmente es un promedio sobre los dominios de espacio y tiempo de los diversos estados ocupados por el sistema. La densidad de estados está directamente relacionada con las relaciones de dispersión de las propiedades del sistema. Un DOS alto a un nivel de energía específico significa que muchos estados están disponibles para la ocupación.

La densidad de estados $\frac{D(E)}{V} = N(E)$ se define como el número de estados del sistema ($N(E)\delta E$) cuyas energías toman los valores comprendidos entre E y $E + \delta E$ [50].

Matemáticamente se representa como una función de distribución de densidad de probabilidad, y generalmente es un promedio de los dominios de espacio y tiempo de los distintos estados ocupados por el sistema. La densidad de estados está directamente relacionada con las relaciones de dispersión de las propiedades del sistema. Una DOS (densidad de estados) alta en un nivel de energía específico quiere a decir que hay muchos estados disponibles para ser ocupados (Figura 1.11).

En general, la DOS de la materia es continua. Sin embargo, en sistemas aislados, como en el caso de los átomos o moléculas en fase gaseosa, la distribución de densidad es discreta. Las variaciones locales, generadas generalmente por distorsiones del sistema original, se conocen con el nombre 'densidad local de estados (LDOS).

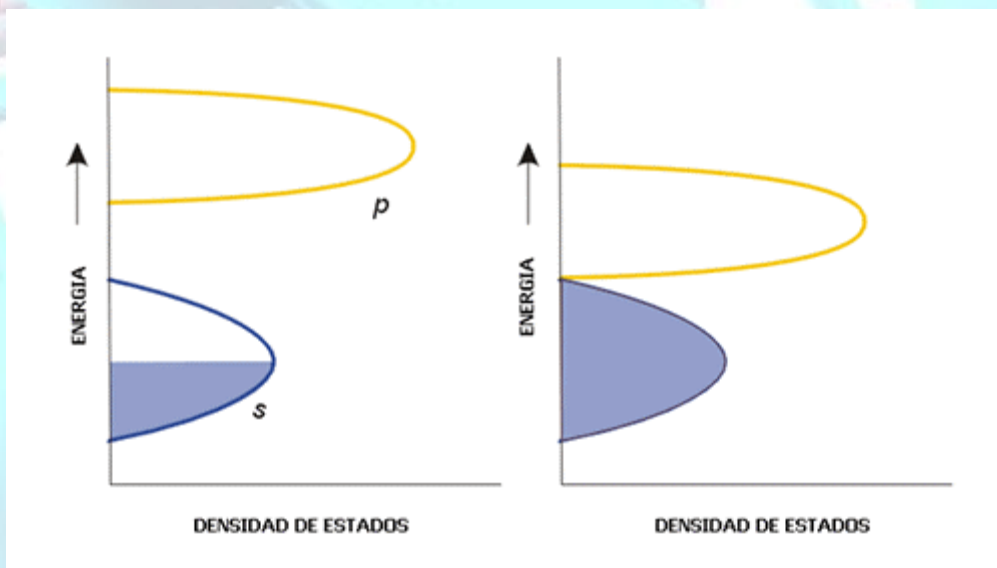


Figura 1.11 Densidad de estados electrónicas.

1.2.5.6.1. Singularidades de Van Hove

Es una singularidad (punto no liso) en la densidad de estados (DOS) de un sólido cristalino. Los vectores de onda en los que ocurren las singularidades de Van Hove a menudo se denominan puntos críticos de la zona de Brillouin. En el caso de

los cristales tridimensionales, toman la forma de torceduras (donde la densidad de estados no es diferenciable). La aplicación más común del concepto de singularidad de Van Hove viene en el análisis de espectros de absorción óptica.

El espectro de absorción óptica de un sólido se calcula de manera más sencilla a partir de la estructura de la banda electrónica utilizando la regla de oro de Fermi, donde el elemento de matriz relevante a evaluar es el operador dipolar donde está el potencial vectorial y el operador de momento. La densidad de estados que aparece en la expresión de la regla de oro de Fermi es entonces la densidad conjunta de estados, que es el número de estados electrónicos en las bandas de conducción y valencia que están separados por una energía fotónica determinada. La absorción óptica es entonces esencialmente el producto del elemento de matriz del operador dipolo (también conocido como la fuerza del oscilador) y el JDOS.

Dentro de la ecuación 1.14 el factor $V_{ext}\rho(r)$ es el potencial de intercambio y correlación, que dentro de los diferentes códigos basados en DFT es lo conocido como pseudopotencial.

1.2.5.7. Pseudopotencial

En la física, un pseudopotencial o potencial efectivo se usa como una aproximación para la descripción simplificada de sistemas complejos. Las aplicaciones incluyen la física atómica y dispersión de neutrones. La aproximación pseudopotencial fue introducido por primera vez por Hans Hellmann en 1934.

El pseudopotencial es un intento de sustituir los efectos complicadas del movimiento del núcleo (es decir, no de valencia) electrones de un átomo y su núcleo con un eficaz potencial, o pseudopotencial, de manera que la ecuación de Schrödinger contiene un potencial a largo plazo eficaz modificado en lugar de la Coulombic potencial a largo plazo para los electrones del núcleo encuentra normalmente en la ecuación de Schrödinger.

El pseudopotencial es un potencial efectivo construido para reemplazar el potencial de todos los electrones atómica (-potencial) de tal manera que los estados básicos se eliminan y los electrones de valencia se describen por funciones de onda

pseudo con significativamente menos nodos. Esto permite que las funciones de onda pseudo que se describirán con muchos menos modos de Fourier, con lo que conjuntos básicos de onda plano práctico de usar. En este enfoque por lo general sólo los electrones de valencia químicamente activos se tratan explícitamente, mientras que los electrones del núcleo se 'congelado', siendo considerados junto con los núcleos como núcleos de iones rígidos no polarizables. Es posible actualizar autoconsistente la pseudopotencial con el ambiente químico que está incrustado en, que tiene el efecto de relajar la aproximación núcleo congelado, aunque esto se hace raramente. En los códigos que utilizan funciones de base locales, como Gauss, los potenciales centrales a menudo se utilizan eficaces que sólo congelar los electrones internos.

Primeros principios pseudopotenciales se derivan de un estado de referencia atómica, lo que requiere que el pseudo y todo electrón estados propios de valencia tienen las mismas energías y amplitud (y por lo tanto la densidad) fuera de un radio de corte de núcleo elegido, en la Figura 1.12 se aprecia la representación gráfica de estos potenciales.

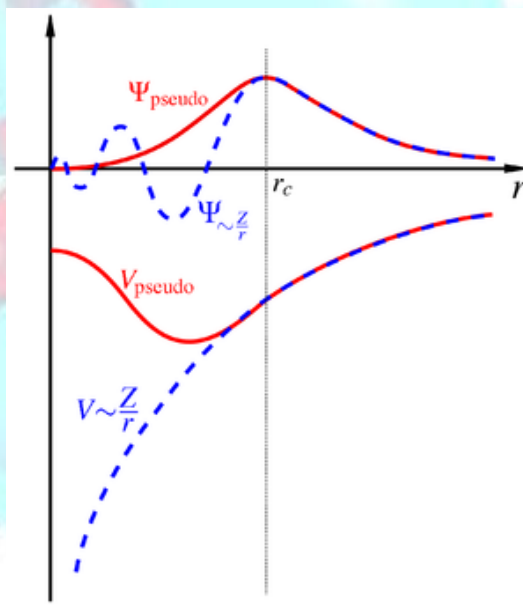
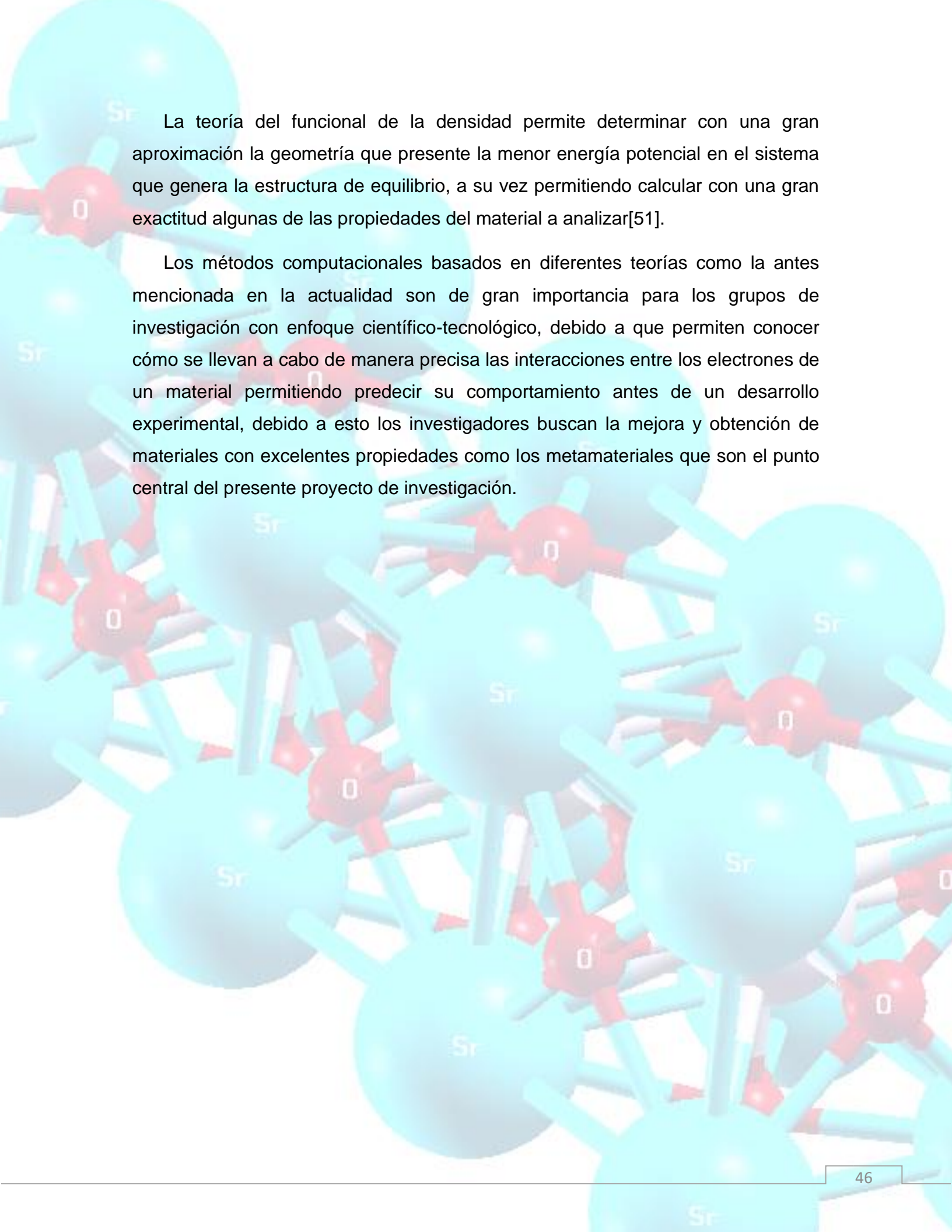
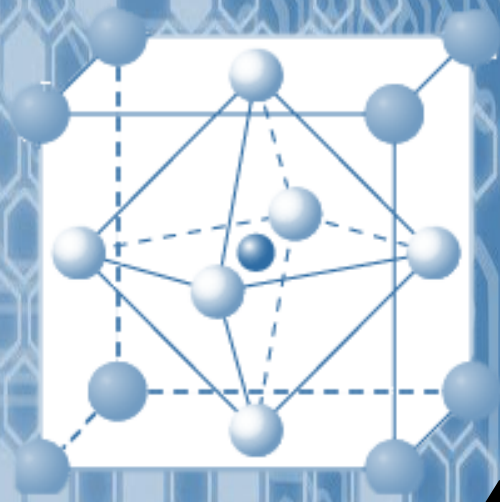


Figura 1.12 Comparación de una función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo (azul) a la una en la pseudopotencial (rojo).

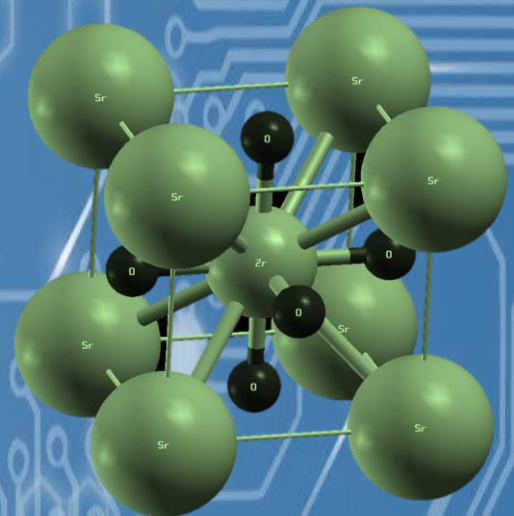


La teoría del funcional de la densidad permite determinar con una gran aproximación la geometría que presente la menor energía potencial en el sistema que genera la estructura de equilibrio, a su vez permitiendo calcular con una gran exactitud algunas de las propiedades del material a analizar[51].

Los métodos computacionales basados en diferentes teorías como la antes mencionada en la actualidad son de gran importancia para los grupos de investigación con enfoque científico-tecnológico, debido a que permiten conocer cómo se llevan a cabo de manera precisa las interacciones entre los electrones de un material permitiendo predecir su comportamiento antes de un desarrollo experimental, debido a esto los investigadores buscan la mejora y obtención de materiales con excelentes propiedades como los metamateriales que son el punto central del presente proyecto de investigación.



CAPÍTULO II. METODOLOGÍA



Capítulo II. Metodología

Para comenzar es necesario cumplir con requerimientos en el equipo de cómputo donde se desarrollará el estudio, los cuales son la instalación del sistema operativo Linux en cualquiera de sus diferentes paquetes (Ubuntu, Linux mint, Fedora) donde se instalará el código (Quantum Espresso y/o SIESTA) basados en la teoría del funcional de la densidad, asimismo paquetes de programación como gfortran, herramientas de visualización gráfica para archivos de entrada (.in), XSF, .cif, como son VESTA y XcrySDen permitiendo conocer la forma del sistema de estudio en un modelo tridimensional.

El presente estudio empleó dos metodologías para el análisis del sistema SrZrO₃ en bulto, asimismo se optó por la metodología descrita en el apartado 2.2 para el cálculo del zirconato de estroncio confinado en dos direcciones (nanoalambres), a continuación, se describen de forma detallada las metodologías empleadas al desarrollar cálculos en los códigos Quantum Espresso y SIESTA.

2.1. Quantum Espresso

2.1.1. Optimización sistema ABO₃

Básicamente Quantum Espresso emplea un método donde se elige una función de onda base ($e^{i(K+G)*r}$)[52], esto permite determinar la densidad electrónica de prueba [$n(r)$], una vez obtenida se calcula el potencial de intercambio y correlación V_{xc} (pseudopotenciales), posteriormente se construye el hamiltoniano que constituye a la interacción de cada electrón presente en el sistema, se resuelven las ecuaciones integro-diferenciales de Kohn y Sham para determinar los números de ocupación n_i de los orbitales Ψ_i que permiten la determinación de la densidad electrónica, una vez hecho lo anterior se construye la nueva densidad electrónica $n(r) = \sum n_i \Psi_i^* \Psi$, esta se evalúa con el criterio de convergencia (1×10^{-3} eV), si se ha cumplido este criterio el cálculo termina y si no, se toma la densidad electrónica calculada como la densidad de prueba para llevar a cabo el cálculo autoconsistente de nuevo como se muestra en la Figura 2.1.

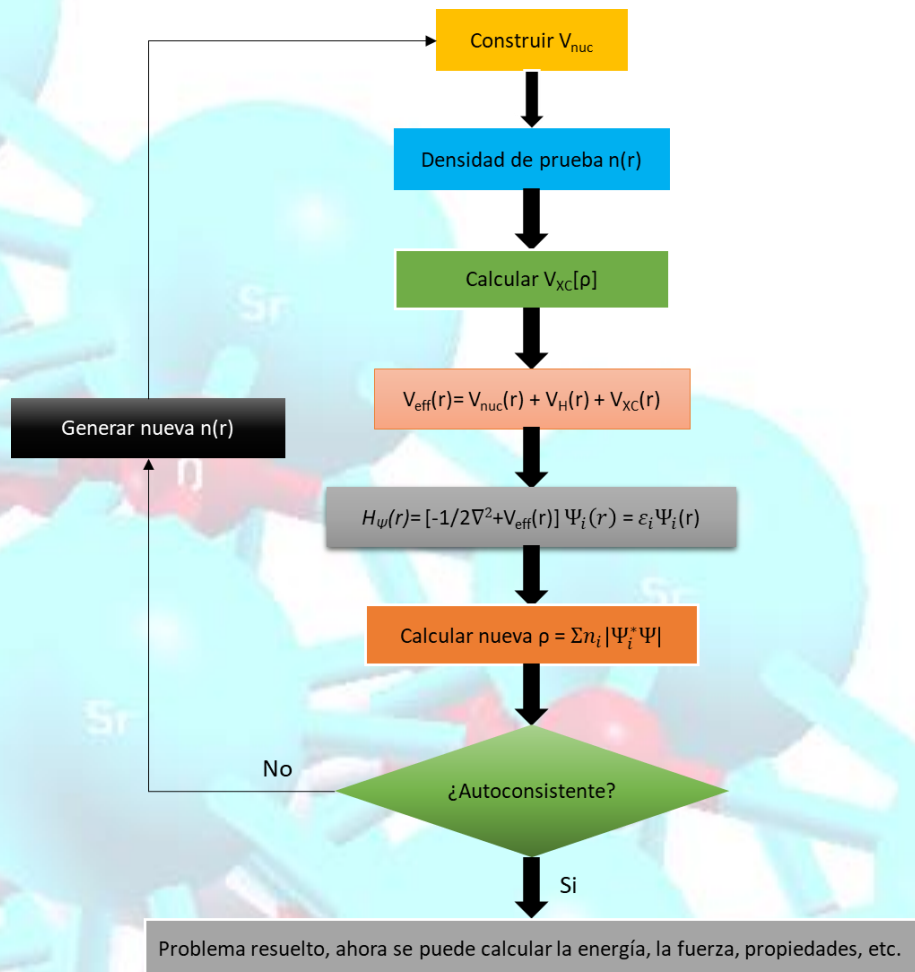


Figura 2.1 Diagrama de cálculo autoconsistente.

Mediante el empleo de un pseudopotencial BLYP se llevó a cabo la optimización de la geometría del SrZrO₃ tipo perovskita en fase cúbica, para esta primera parte del estudio se ajusta el tamaño de la función de onda de prueba y el número de puntos de alta simetría, el propósito de realizar la optimización de la estructura es determinar el estado de equilibrio (menor energía) empleando la mejor precisión posible con un menor tiempo de máquina.

2.1.1.1. Ajuste de la función de onda de prueba

Para la optimización de la función de onda de prueba (Meshcutoff) se corrieron 20 cálculos modificando la magnitud de la función de onda que genera la densidad de prueba (ecutwfc) dentro del código, los datos se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Optimización de la función de onda de prueba con respecto a la energía total del sistema.

Ecutwfc (Ry)	Energía total (eV)	Ecutwfc (Ry)	Energía total (eV)
20	-240.22092	220	-251.00746
40	-246.46476	240	-251.01397
60	-248.84367	260	-251.01717
80	-249.84962	280	-251.01858
100	-250.43905	300	-251.01954
120	-250.72402	320	-251.02004
140	-250.86835	340	-251.02023
160	-250.93777	360	-251.02038
180	-250.97815	380	-251.01971
200	-250.99833	400	-251.02047

Como se puede observar en la tabla anterior se cambió la variable *ecutwfc* de 20 Ry hasta 400 Ry tomando como parámetro de convergencia la energía total del sistema, por lo que el parámetro óptimo para la variable *ecutwfc* se ajustó a 320 Ry debido a que el cambio de la energía total del sistema a partir del valor obtenido con esa función de onda es despreciable y se ha alcanzado una convergencia como se observa en la Figura 2.2.

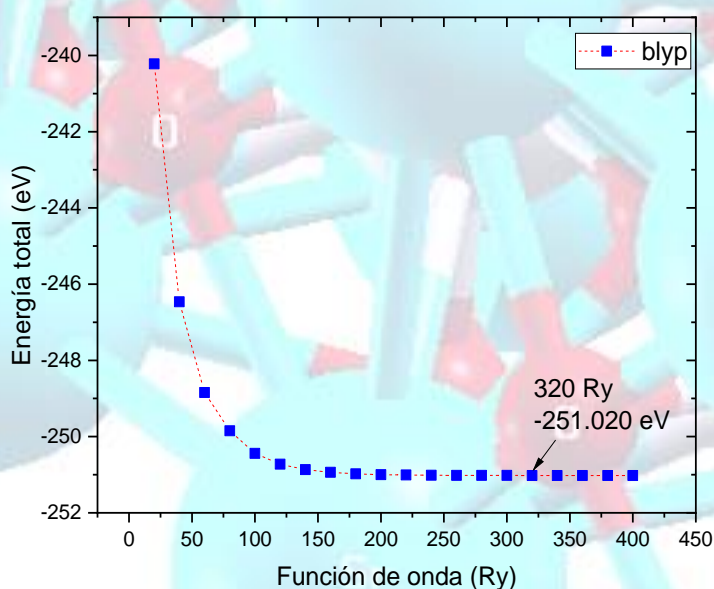


Figura 2.2 Gráfica de convergencia del tamaño de la energía con respecto a la función de onda de prueba.

2.1.1.2. Ajuste de puntos de alta simetría

Posterior se realiza un procedimiento similar para el ajuste de puntos de alta simetría (puntos k). En particular, en este estudio se varió el número de puntos k en la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco utilizando el método de mallas de Monkhorst-Pack el cual emplea los vectores primitivos en el espacio recíproco ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$) que se definen a partir de los vectores primitivos en el espacio real ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$), se toma el número de puntos k dentro de un espacio que está definido por la malla $n_1\vec{b}_1 \times n_2\vec{b}_2 \times n_3\vec{b}_3$ donde n_1, n_2, n_3 son enteros[53,54]. Variando la malla desde 3x3x3 con 4 puntos k hasta una malla 9x9x9 con 35 puntos k. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin en función de la energía total del sistema.

Energía total (eV)	Ecutwfc (Ry)	No. de puntos K
-252.2729	320	4
-252.2778	320	10
-252.2779	320	20
-252.2785	320	35

De los valores obtenidos se considera como óptimo la malla de 5x5x5 que posee 10 puntos K debido a que la variación de la energía del sistema para mallas consecutivas es despreciable y se ha alcanzado una convergencia como se muestra en la Figura 2.3, asimismo se optó por esa malla debido a que el tiempo de cálculo disminuye con respecto al aumento de la malla a 7x7x7 y a que el cambio de la energía es despreciable en cálculos posteriores se obtendrá una precisión similar a menor tiempo optimizando de manera más eficiente los recursos computacionales disponibles:

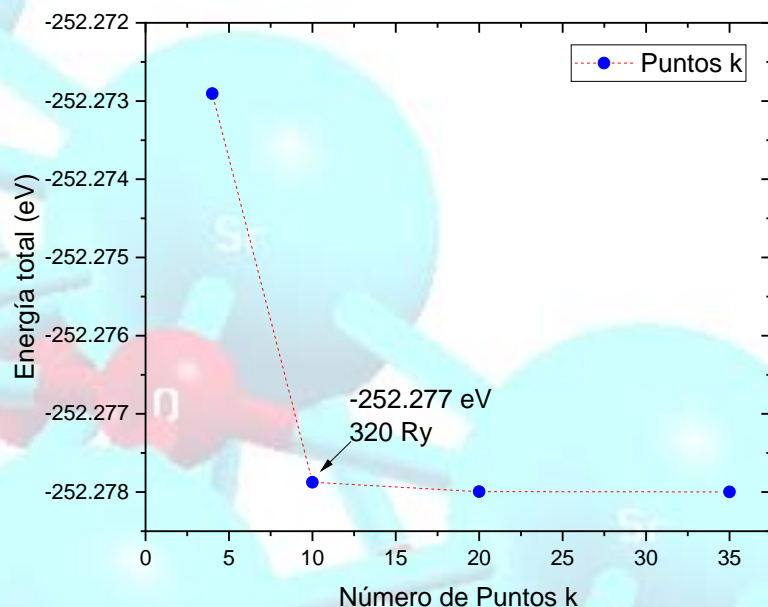


Figura 2.3 Gráfica de energía total en función de los puntos de alta simetría.

2.1.1.3. Optimización estructural de mínima energía

Para la segunda parte del estudio se procede a calcular la densidad electrónica $[n(r)]$ de la estructura del estado basal. Mediante el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) se realiza la optimización de las coordenadas atómicas y los parámetros de red para encontrar la estructura con la configuración de menor energía, mediante el empleo de cálculo de tipo “Relax” dentro del código Quantum Espresso.

2.1.1.4. Cálculo de estructura de bandas y densidad de estados electrónicos

Posterior con los datos obtenidos de la optimización geométrica se procede a realizar los cálculos para la determinación de su estructura de bandas y densidad de estados electrónicos que nos permitan conocer el comportamiento electrónico del material al determinar el band gap que posee.

Particularmente se define la ruta Γ -X-R-M- Γ en la primera zona de Brillouin dentro del espacio recíproco, para los cálculos de estructura de bandas y densidad

de estados, en la Tabla 2.3 se muestran las coordenadas de los puntos de alta simetría, que corresponden a la ruta mencionada con anterioridad.

Tabla 2.3 Puntos de alta simetría en la red recíproca.

Punto	Coordenadas en el espacio recíproco
Γ	0.000 0.000 0.000
X	0.000 0.500 0.000
R	0.500 0.500 0.500
M	0.500 0.000 0.500
Γ	0.000 0.000 0.000

2.1.1.1. Cálculo de la función dieléctrica real e imaginaria del SrZrO₃

Posterior a la determinación de las propiedades estructurales y electrónicas, se calcula la función dieléctrica del material en bulto al aumentar presión de 0 GPa a 40 GPa y 100 GPa, para determinar los valores de la función dieléctrica imaginaria y real del material, sabiendo que, al incrementar la presión sobre el sistema, el parámetro de red del material se ve afectado reduciendo su tamaño. Una vez estudiado el sistema en bulto, se procede a diseñar un sistema confinado en 2 direcciones (nanoalambres, estructuras 1D), mediante el cual se realizará la optimización estructural como en el material en bulto para posterior determinar sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de ese sistema.

Debido a la complejidad y el tiempo empleado en los cálculos del sistema confinado en Quantum Espresso al trabajar el código con funciones de ondas planas, se realizará otra metodología empelando código SIESTA.

2.2. SIESTA

2.2.1. Optimización sistema ABO₃

En el presente estudio se empleó el código SIESTA sustentado en la teoría del funcional de la densidad por orbitales atómicos y mediante el empleo de pseudopotencial de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) de tipo PBE

(Perdew-Burke-Ernzerhof), mediante el procedimiento estipulado en el diagrama de cálculos autoconsistentes presentado en la Figura 2.1.

2.2.1.1. Ajuste de la función de onda de prueba

En la primera parte optimizando el tamaño de la función de onda de prueba para el sistema en bulto mediante movimiento rígido de la estructura el cual permite minimizar la fuerza entre los átomos donde la variación entre ellos sea menor a 0.1, en Tabla 2.4 se muestran los valores obtenidos para 100, 200, 300 y 400 Ry.

Tabla 2.4 Optimización de la función de onda de prueba.

# Pasos	100 Ry	200 Ry	300 Ry	400 Ry
1	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2	-1.501674	0.090395	-0.027144	0.037371
3	-2.384284	0.107178	-0.015894	0.030228
4	-2.431225	0.081012	0.006235	0.001629
5	-1.492798	0.042255	0.002453	-0.007556
6	0.000002	-0.000003	0.000000	0.000000
7	1.492808	-0.042260	-0.002454	0.007555
8	2.431237	-0.081023	-0.006238	-0.001631
9	2.384271	-0.107178	0.015894	-0.030235
10	1.501660	-0.090395	0.027138	-0.037323
11	0.000001	0.000002	-0.000001	0.000000

Como se observa en la tabla anterior a partir de 200 Ry la variación entre las fuerzas atómicas no supera el 0.1 entre cada valor, a 300 Ry la dispersión entre las fuerzas atómicas son aún menores, por lo cual este valor genera una mayor precisión en cálculos posteriores con relación a los 200 Ry, debido a ello y que el tiempo de cómputo no aumenta considerablemente se selecciona este como el valor óptimo de la función de onda de prueba.

2.2.1.2. Ajuste puntos de alta simetría

Posterior al ajuste de la función de onda de prueba se hace un procedimiento en el cual se ajustan las mallas de puntos k mediante el criterio de Monkhorst-Pack, a partir de puntos de alta simetría en el espacio recíproco, se realiza un cálculo donde se determina el valor de malla óptimo a partir de la invariación en las bandas electrónicas del material, en la Tabla 2.5 se muestran los valores de energía de las bandas en las diferentes mallas empleadas en el presente estudio para el sistema en bulto.

Tabla 2.5 Ajuste de mallas de Monkhorst-Pack.

Malla	Meshcutoff (Ry)	Energía (eV)
3x3x3	300	-23.5469
5x5x5	300	-23.5313
7x7x7	300	-23.5304
9x9x9	300	-23.5303

Como se aprecia en la tabla anterior los valores no sufren gran variación a partir de una malla de 5x5x5, sin embargo, al aumentar a una malla de 7x7x7 esta presenta una menor variación con relación a la malla siguiente, dado a esto, se empleó este valor como el ideal para efectuar la optimización geométrica.

2.2.1.3. Optimización geométrica para sistema SrZrO₃

Una vez ajustado el valor de la función de onda de prueba y la malla de Monkhorst-Pack se realizó la optimización de la estructura buscando la configuración de mínima energía ajustando el parámetro de red (a_0) y las posiciones atómicas para determinar el sistema en equilibrio, se tomaron 5 parámetros de red con una variación de 0.1 Å, posterior se tomaron los dos parámetros con menor energía y se varió el parámetro de red entre ellos aumentando de 0.01 Å para una mayor precisión en donde se aprecia que el parámetro de red que minimiza la energía del sistema es de 4.199 Å, en la Tabla 2.6 se muestran los datos correspondientes a la optimización, en color amarillo los dos parámetros con menor

energía y en color rojo, se presenta el valor óptimo de parámetro de red calculado por el código.

Tabla 2.6 Relajamiento de sistema en bulto.

a_0 (Å)	Energía total (eV)	a_0 (Å)	Energía total (eV)
3.909	-1593.168226	4.109	-1595.107177
4.009	-1594.426878	4.119	-1595.144870
4.109	-1595.107177	4.129	-1595.180189
4.209	-1595.282260	4.139	-1595.209038
4.309	-1595.055215	4.149	-1595.233116
		4.159	-1595.252747
		4.169	-1595.267764
		4.179	-1595.277906
		4.189	-1595.283376
		4.199	-1595.284748
		4.209	-1595.282260
		4.219	-1595.275561

Posteriormente a la optimización geométrica se procede a realizar los cálculos para la determinación de su estructura de bandas y densidad de estados electrónicos para la determinación de las propiedades electrónicas mediante el código de SIESTA.

2.2.1.4. Cálculo de estructura de bandas y densidad de estados electrónicos

Particularmente se define la ruta Γ -X-R-M- Γ en la primera zona de Brillouin dentro del espacio recíproco, para los cálculos de estructura de bandas y densidad de estados, en la Tabla 2.7 se muestran las coordenadas de los puntos de alta simetría, que corresponden a la ruta mencionada con anterioridad.

Tabla 2.7 Ruta de puntos de alta simetría en el espacio recíproco.

Punto	Coordenadas en el espacio recíproco
Γ	0.000 0.000 0.000
X	0.000 0.500 0.000
R	0.500 0.500 0.500
M	0.500 0.000 0.500
Γ	0.000 0.000 0.000

2.2.1.5. Cálculo de la parte imaginaria del tensor dieléctrico

En la tercera parte del estudio se procedió al cálculo de la parte imaginaria del tensor dieléctrico dentro del apartado *Optical Calculation* en SIESTA, agregando dicho apartado de acuerdo al manual SIESTA-4.1-b4, dentro de este apartado se realiza el ajuste de dos parámetros principales para determinar la función de onda que ya no presente alteraciones en la gráfica final.

Los parámetros a optimizar son el Broaden desde valores de 0.02 a 0.2 Ry y la malla óptica hasta llegar a la autoconsistencia en la curva de absorción, que permita conocer la interacción de la energía con el material al ajuste de sus momentos dipolares electrónicos, posteriormente a la determinación de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema en bulto se procede a la optimización y cálculo de las propiedades de sistemas confinados 1D a diferentes direcciones de crecimiento [001] y [110].

2.2.2. Optimización sistemas 1D de SrZrO₃ con dirección de crecimiento [001] y [110]

2.2.2.1. Ajuste de función de onda de prueba

De igual forma que el sistema en bulto, para los sistemas confinados 1D (nanoalambres) se optimiza el tamaño de la función de onda de prueba mediante movimiento rígido de la estructura en el eje de crecimiento (eje Z) de los sistemas, variando la función de onda de prueba para el sistema con dirección de crecimiento [001] de 100Ry, 150 Ry, 180 Ry, 190Ry, 200 Ry, 220 Ry, 250 Ry hasta 280 Ry para encontrar la función que minimice la interacción entre los átomos dentro de la

estructura, para el caso del nanoalambre con dirección [110] los valores de la función de onda se ajustan desde 100 Ry, 140 Ry, 150 Ry, 160 Ry, 170 Ry, 200 Ry, 250 Ry hasta 280 Ry.

2.2.2.2. Ajuste de puntos de alta simetría

Posteriormente al ajuste de la función de onda de prueba se hace un procedimiento similar al sistema en bulto ajustando las mallas de Monkhorst-Pack, en un sistema en bulto las mallas empleadas poseen los tres números con magnitudes iguales, mientras que en el sistema 1D el valor en el eje de crecimiento es mayor que en el eje perpendicular al de crecimiento (xy) y es normalmente el único que cambia.

2.2.2.3. Optimización geométrica de sistemas 1D de SrZrO₃

En la segunda parte del estudio se busca el ajuste de las posiciones atómicas y el parámetro de red que minimice la energía del sistema, moviéndolo solo en la dirección en que los nanoalambres crecen, debido a que los ejes donde se realiza el confinamiento no tienen interacciones próximas con otras celdas, por lo tanto, el código los considera como un vacío en este proceso para determinar el sistema en equilibrio.

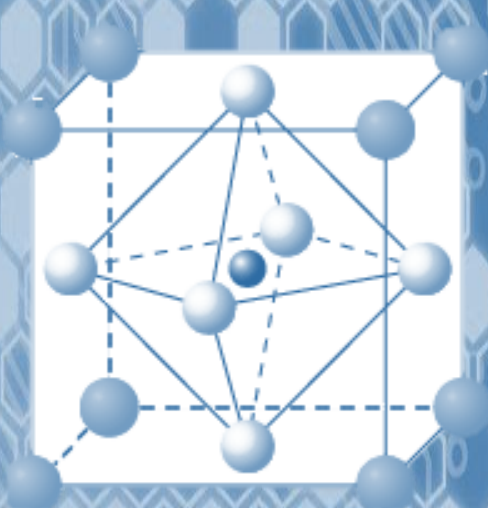
2.2.2.4. Cálculo de estructura de bandas y densidad de estados electrónicos

Una vez realizada la optimización de los sistemas se procede al cálculo de la estructura de bandas y densidad de estados electrónicos (DOS), para determinar el comportamiento electrónico del sistema, para estos casos en particular la ruta se vuelve más sencilla Γ -X- Γ debido a que solo se considera el centro del nanoalambre y una parte del extremo para este cálculo.

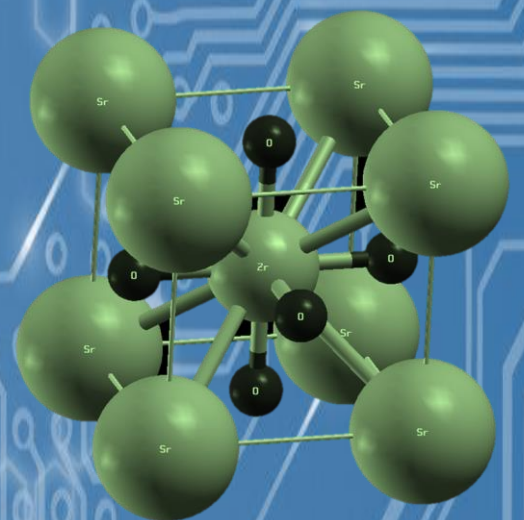
2.2.2.5. Cálculo de la parte imaginaria de la función dieléctrica

Posterior a determinar las propiedades electrónicas de los sistemas se procede a la tercera parte del estudio donde se busca la determinación de la parte imaginaria de la función dieléctrica de igual forma que en el sistema en bulto, asimismo el valor de la malla óptica tiene el mismo trato que la malla de puntos k, de igual forma en estos sistemas se realiza dos veces el cálculo al efectuar polarización en el eje de

crecimiento (eje Z) y en el eje perpendicular (eje xy), en el caso del valor correspondiente al Broaden el tratamiento es igual que en el caso anterior mencionado, de este modo se concluye la metodología para la determinación de las propiedades electrónicas y ópticas de la perovskita de SrZrO₃ en bulto y con sistemas confinados.



CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Capítulo III. Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en Quantum Espresso y SIESTA para el sistema SrZrO₃ en bulto y confinado.

En la primera parte se empleó el código de Quantum Espresso con base en ondas planas para determinar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del zirconato de estroncio en bulto, en la segunda parte se realizó el cambio al código SIESTA con base en orbitales atómicos, el cual permite disminuir el tiempo de cómputo con relación al primer código empleado cuando el sistema se confina.

3.1. Quantum Espresso

En el presente trabajo se realizó un estudio a primeros principios mediante el código de Quantum Espresso que se sustenta en la teoría del funcional de la densidad, con el objeto de calcular la estructura en estado basal de un cristal tipo perovskita de zirconato de estroncio (ABO₃), obteniendo la estructura más estable para un tamaño de función de onda de prueba de 320 Ry y una malla de puntos k de 5x5x5 (10 puntos de alta simetría).

En particular, se obtuvo un parámetro de red (a_0) de 4.205 Å bastante cercano a lo reportado de forma experimental de a_0 de 4.154 Å[55], en la Figura 3.1 se puede apreciar la estructura del SrZrO₃.

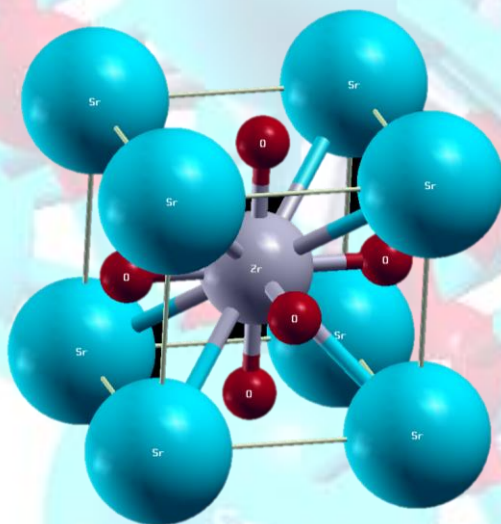


Figura 3.1 Estructura cristalina de la perovskita de SrZrO₃ imagen generada por XcrySDen.

3.1.1. Optimización geométrica del SrZrO₃ en bulto

Así mismo se obtuvieron los valores de energía total del sistema de los cálculos autoconsistentes como se aprecia en la Figura 3.2, la cual nos muestra como es la convergencia de la energía total del sistema con respecto a su volumen, permitiendo obtener los valores de la celda en equilibrio al mostrar el punto de mínima energía, a su vez los datos obtenidos por este método son empleados para calcular el módulo de bulto del material, el cual posee un valor de 150 GPa que difiere en poca cantidad con lo reportado de 160 GPa.

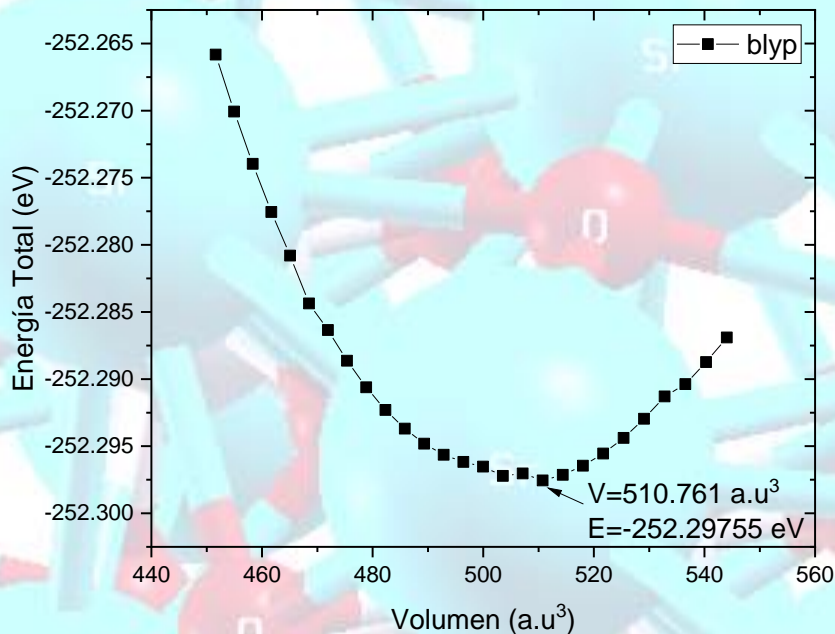


Figura 3.2 Gráfica de energía total con respecto al volumen de la celda.

3.1.2. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos

Posterior a determinar el estado de equilibrio (de mínima energía), se procedió a realizar el cálculo de estructura de bandas electrónicas, obteniendo la gráfica de estructura de bandas como se aprecia en la Figura 3.3a, donde se puede observar los valores correspondientes a la banda de valencia (BV) ubicados en la parte inferior a la energía de Fermi (E_F) marcada por la línea punteada y los correspondientes a la banda de conducción (BC) se presenta en la parte superior, observando que el material posee una brecha de transición indirecta dado a que el

punto de mayor energía en la BV se encuentra en R, mientras que el mínimo de la banda de conducción se presenta en Γ , así mismo obteniéndose la magnitud de la brecha ubicada entre las dos bandas, la cual tiene un valor de 3.59 eV, que concuerda con algunos estudios teóricos en los que se emplearon pseudopotenciales LDA y PBE. En la Figura 3.3b se puede apreciar la densidad de estados electrónicos, en la cual la brecha corresponde de igual forma a un valor de 3.59 eV, mediante la cual ambos cálculos determinaron la naturaleza semiconductora del material al poseer un valor de brecha prohibida correspondiente a los materiales ubicados en esa categoría[25,56–58].

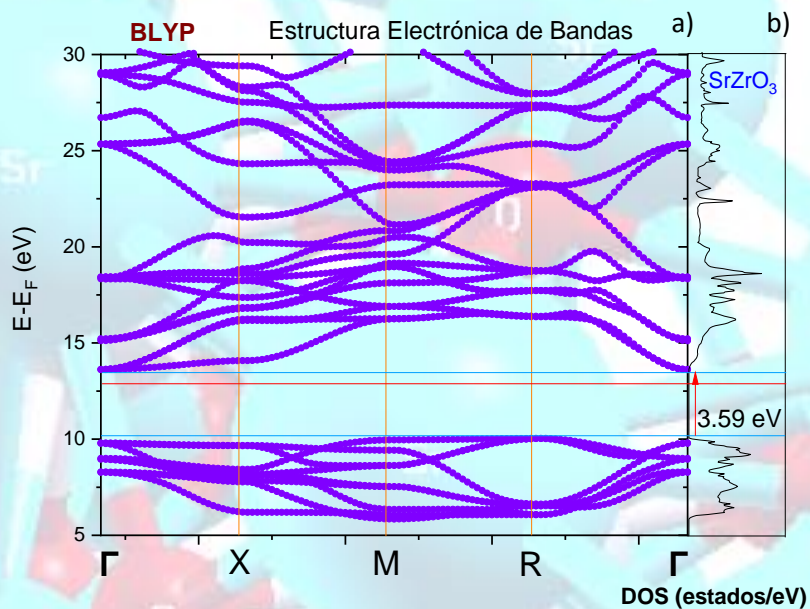


Figura 3.3 En la figura se muestra (a) la gráfica de estructura de bandas electrónicas acompañada respectivamente por (b) su densidad de estados.

3.1.3. Función dieléctrica real e imaginaria

Una vez determinado el band gap se realizó el cálculo de función dieléctrica para conocer la parte real e imaginaria de esta función, las cuales proporcionan información de cuanto está polarizado el material y la absorción del medio respectivamente, este cálculo se realizó para el material en bulto sometidos a presiones de 0 GPa, 40 GPa y 100 GPa, esto también presentó modificaciones en el parámetro de red obtenido, cambiando de 4.205 Å a 3.95 Å y 3.76 Å respectivamente[15].

En la Figura 3.4 se aprecia la gráfica de la función dieléctrica correspondiente a la parte real e imaginaria a 0 GPa, la parte imaginaria presentada en color negro muestra el comportamiento dieléctrico del material al tener una polarización a 5 eV y un valor mayor a los 7.14 eV, denotando que a este rango de energías el material tiende a alinear sus momentos dipolares eléctricos en presencia de un campo externo y posteriormente a energías mayores tiende a tener un comportamiento con tendencia a cero. La parte real presentada en color rojo se relaciona con la transición mínima de banda prohibida directa entre los máximos de la banda de valencia a los mínimos de la banda de conducción teniendo un valor de 3.6 eV corroborando el valor obtenido en la gráfica de estructura de bandas y densidad de estados, esta parte imaginaria también representa la fuerte naturaleza absorbente del material en la región de 0.45 eV a 37.5 eV donde estas regiones consisten en diferentes picos que existen como resultado de la transición entre bandas entre la banda de valencia y la banda de conducción[15].

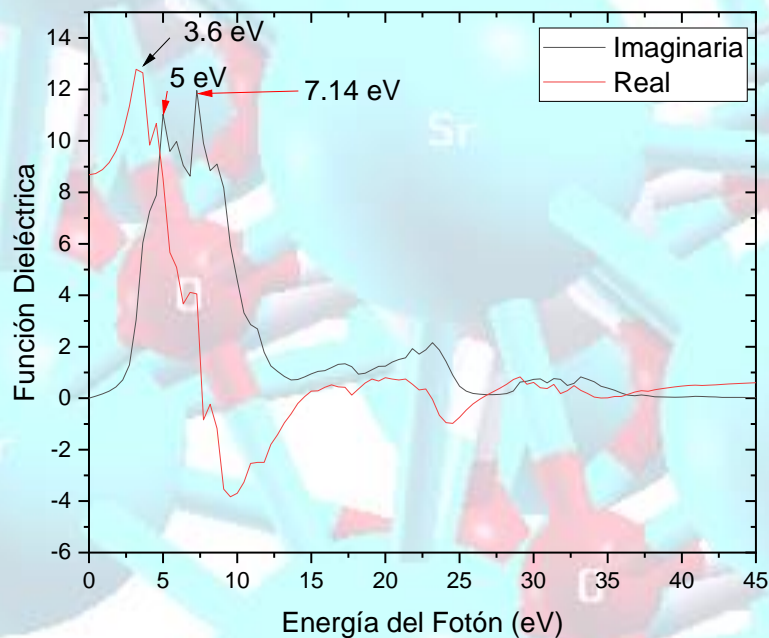


Figura 3.4 Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de SrZrO₃ a 0 GPa de presión.

Posteriormente al aumentar la presión a 40 GPa el valor de la función dieléctrica real e imaginaria presento pequeñas modificaciones como se aprecia en la Figura 3.5, donde de igual forma la línea negra muestra el comportamiento dieléctrico del material con una polarización de 5.9 eV y un valor mayor a los 9.09 y 10 eV, y a energías mayores tiende a tener un comportamiento a cero. La parte real posee un valor de 4.54 eV mostrando que al aumentar la presión dentro del sistema en bulto su comportamiento electrónico cambia con respecto a la gráfica de estructura de bandas y densidad de estados, esta parte imaginaria muestra la fuerte naturaleza absorbente del material en la región de 0.45 eV a 37 eV.

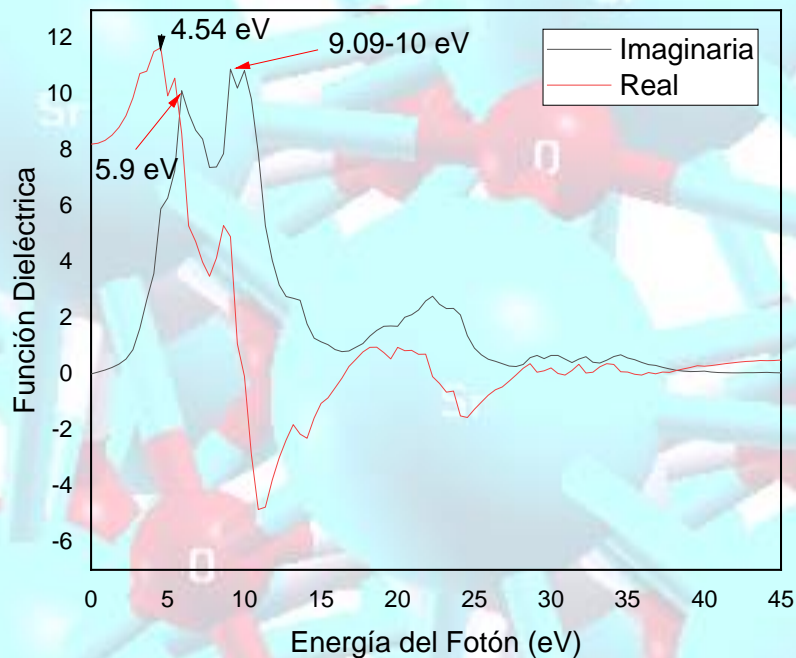


Figura 3.5 Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de SrZrO_3 a 40 GPa de presión.

De igual forma cuando la presión aumenta a 100 GPa la función dieléctrica del material sufre un pequeño cambio, el valor de la función dieléctrica real e imaginaria presento pequeñas modificaciones como se aprecia en la Figura 3.6, el comportamiento dieléctrico del material presenta una polarización de 6.8 eV y un valor mayor a los 10.9 eV, a energías mayores tiende a tener un comportamiento a lineal tendiendo a cero. La parte real posee un valor de 5 eV mostrando que al

aumento de la presión dentro del sistema en bulto su comportamiento electrónico cambia, esta parte imaginaria muestra la fuerte naturaleza absorbente del material en la región de 0.45 eV a 37.2 eV.

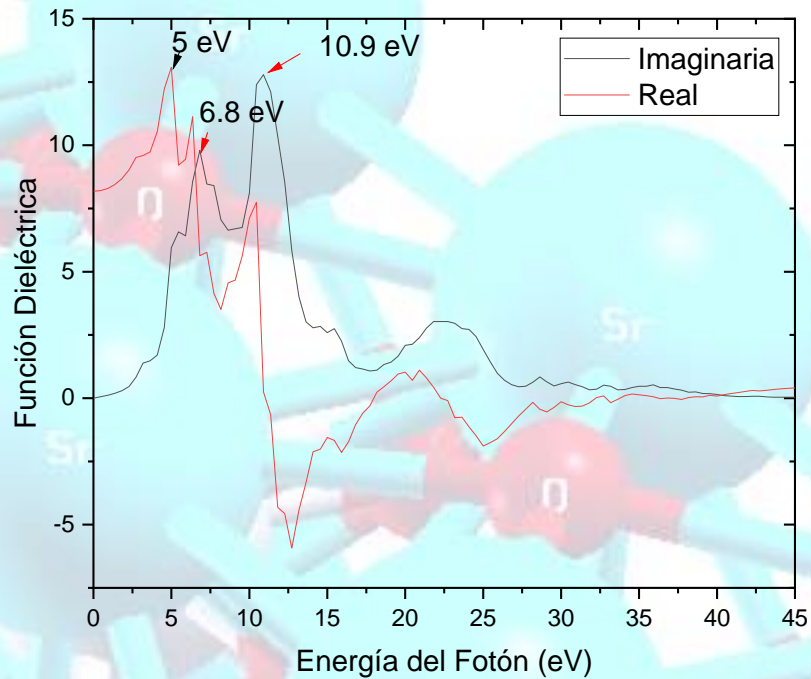


Figura 3.6 Funciones dieléctricas dependientes de la frecuencia de la fase cúbica de SrZrO₃ a 100 GPa de presión

En las tres gráficas la parte imaginaria, al aumentar aún más la energía, se puede ver que la función dieléctrica se vuelve negativa, lo que significa que, en estas regiones de energía, el medio reflejará totalmente todas las ondas electromagnéticas incidentes y exhibirá así la naturaleza metálica del material[59].

En la Figura 3.7 se observa la parte imaginaria de la función dieléctrica del material en las diferentes presiones donde se muestra que al ir incrementando la presión dentro del sistema sus propiedades se modifican, teniendo que el valor del comportamiento dieléctrico se incrementa en el primer pico y el pico máximo, mostrando el rango de energías donde el material se ve afectado por el estímulo de un campo eléctrico externo.

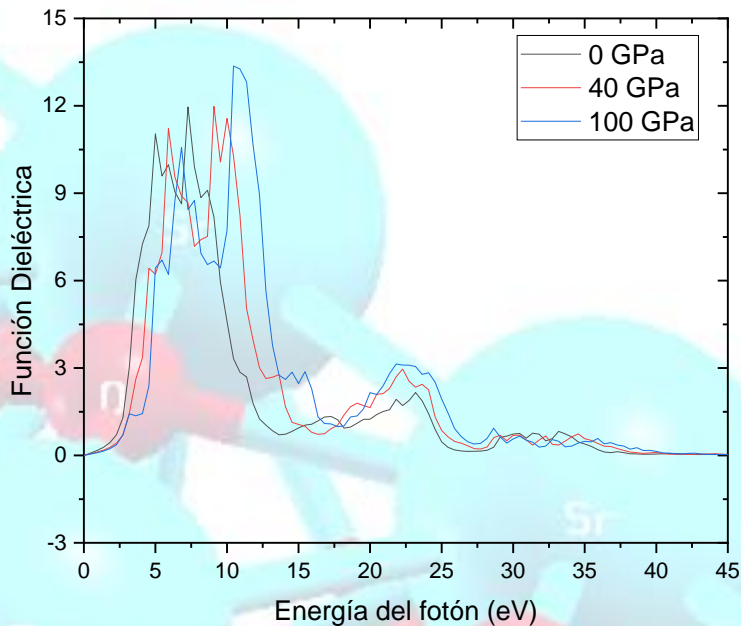


Figura 3.7 Comparación parte imaginaria de la función dieléctrica a diferentes presiones.

Al trabajar con sistemas confinados Quantum Espresso el tiempo de procesamiento de cálculo se prolonga por lo cual el emplear código SIESTA permitiría un tiempo de cálculo menor al trabajar con orbitales atómicos debido a que solo considera en la celda el espacio ocupado por material, despreciando el espacio vacío, reduciendo en gran manera el tiempo empleado para cálculos.

3.2. SIESTA

3.2.1. Ajuste función de onda de prueba

Dentro de código SIESTA se optimiza la estructura del material obteniendo la estructura más estable con un valor de la función de onda de prueba de 300 Ry como se aprecia en la Figura 3.8 donde en ese valor el comportamiento es cercano a una línea recta, por lo cual las variaciones entre las energías de sus fuerzas atómicas se minimizan.

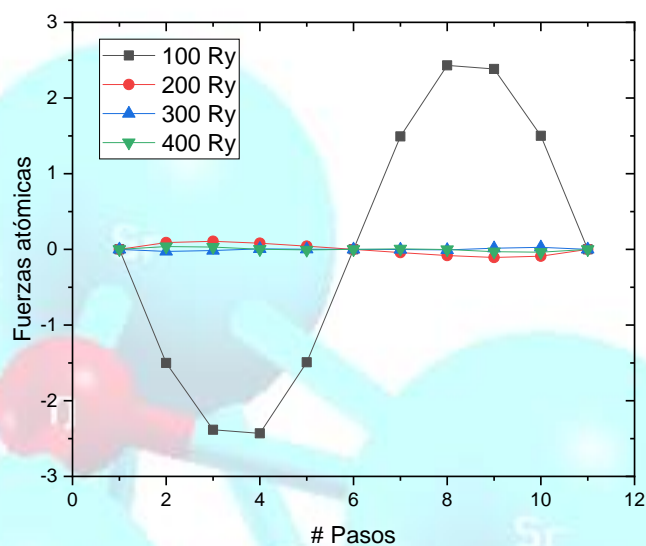


Figura 3.8 Optimización función de onda de prueba.

3.2.2. Optimización geométrica del SrZrO₃

Determinado el valor óptimo de meshcutoff y red de puntos k se relajó el sistema SrZrO₃, en particular, se obtuvo un parámetro de red (a_0) de 4.199 Å bastante cercano a lo reportado de forma experimental de a_0 de 4.154 Å, en la Figura 3.9 se muestra la convergencia de la energía con respecto al parámetro de red.

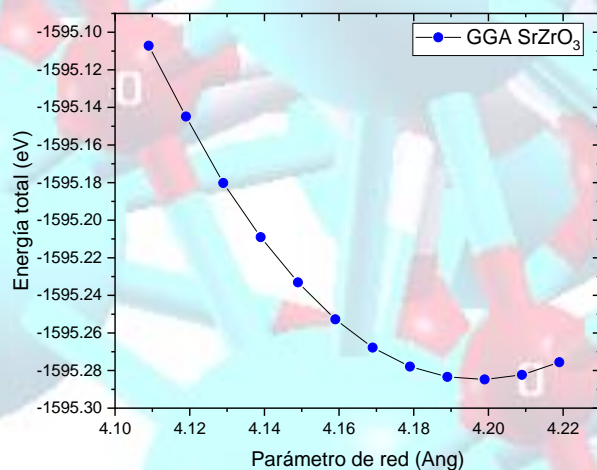
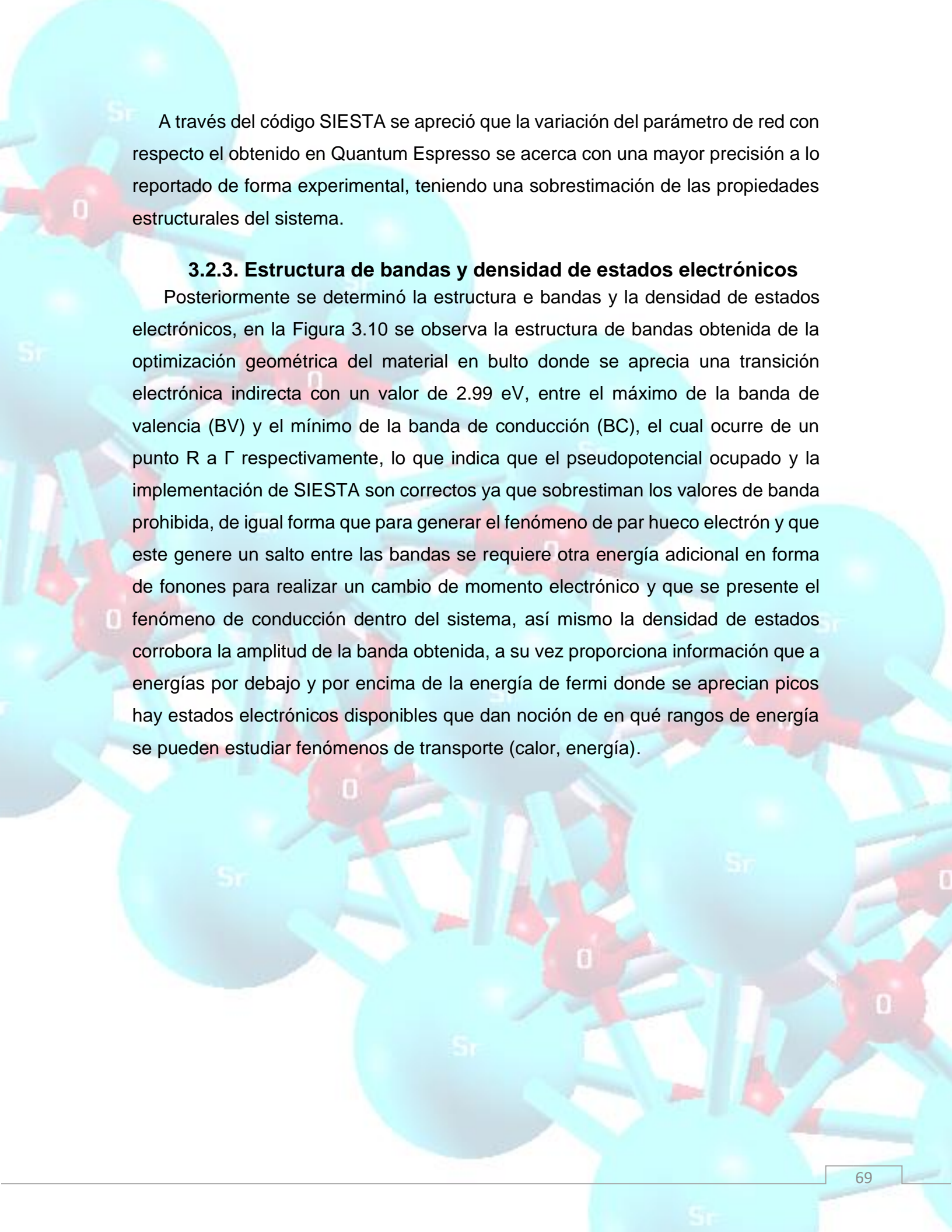


Figura 3.9 Convergencia de la energía total respecto al parámetro de red.

The background of the page features a 3D ball-and-stick model of a crystal lattice. Large blue spheres represent Strontium (Sr) atoms, and smaller red spheres represent Oxygen (O) atoms. The atoms are interconnected by light blue rods, forming a complex, repeating geometric structure. The text is overlaid on this background.

A través del código SIESTA se apreció que la variación del parámetro de red con respecto el obtenido en Quantum Espresso se acerca con una mayor precisión a lo reportado de forma experimental, teniendo una sobrestimación de las propiedades estructurales del sistema.

3.2.3. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos

Posteriormente se determinó la estructura e bandas y la densidad de estados electrónicos, en la Figura 3.10 se observa la estructura de bandas obtenida de la optimización geométrica del material en bulto donde se aprecia una transición electrónica indirecta con un valor de 2.99 eV, entre el máximo de la banda de valencia (BV) y el mínimo de la banda de conducción (BC), el cual ocurre de un punto R a Γ respectivamente, lo que indica que el pseudopotencial ocupado y la implementación de SIESTA son correctos ya que sobrestiman los valores de banda prohibida, de igual forma que para generar el fenómeno de par hueco electrón y que este genere un salto entre las bandas se requiere otra energía adicional en forma de fonones para realizar un cambio de momento electrónico y que se presente el fenómeno de conducción dentro del sistema, así mismo la densidad de estados corrobora la amplitud de la banda obtenida, a su vez proporciona información que a energías por debajo y por encima de la energía de fermi donde se aprecian picos hay estados electrónicos disponibles que dan noción de en qué rangos de energía se pueden estudiar fenómenos de transporte (calor, energía).

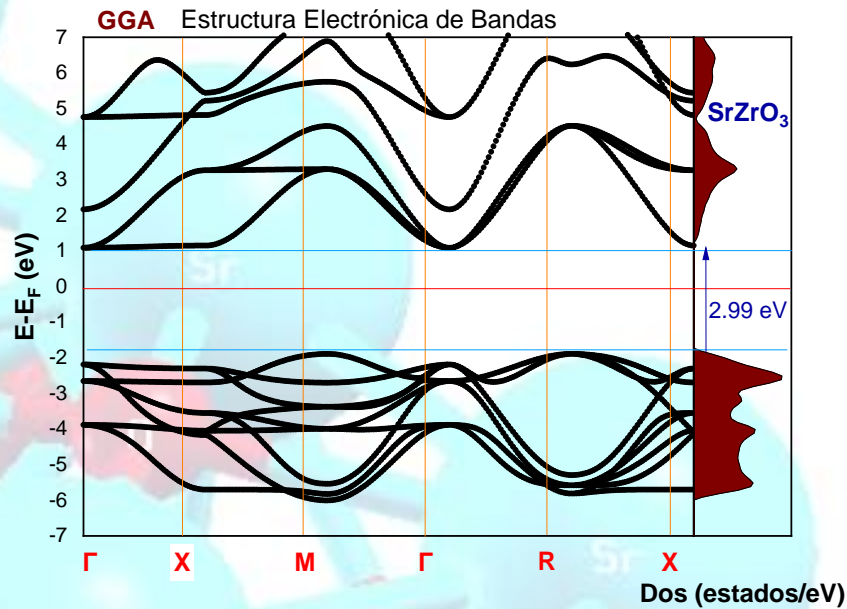


Figura 3.10 Estructura de bandas electrónicas código SIESTA.

3.2.4. Parte imaginaria de la función dieléctrica

Para la determinación de las propiedades ópticas del sistema se realizó el cálculo de la parte imaginaria de la función dieléctrica que indica la fuerte naturaleza absorbente y polarización de los momentos dipolares eléctricos del sistema en la Figura 3.11 se puede observar que el material posee una polarización máxima a 5.83 eV, asimismo presentando otros picos de absorción con intensidades menores a valores de energía de 8.53, 9.91 y 11.43 eV, denotando que a este rango de energías el material tiende a alinear sus momentos dipolares eléctricos en presencia de un campo externo y posteriormente a energías mayores presenta un comportamiento con tendencia a cero, esta parte imaginaria también representa la fuerte naturaleza absorbente del material en la región de 2.5 eV a 40 eV donde estas regiones consisten en diferentes picos que existen como resultado de la transición entre bandas entre la banda de valencia y la banda de conducción.

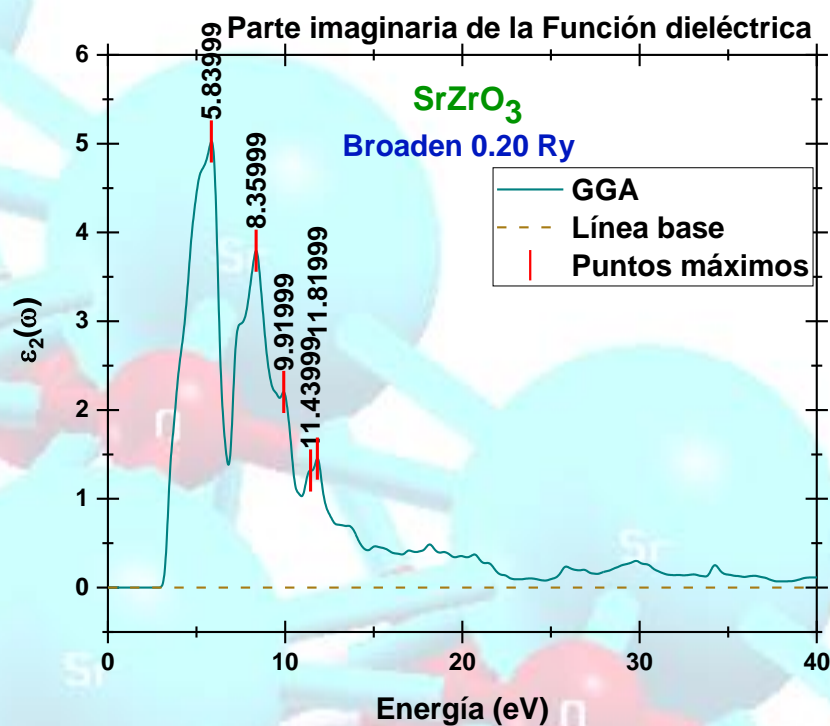


Figura 3.11 Función dieléctrica imaginaria SrZrO₃ bulto.

Una vez determinadas las propiedades electrónicas y estructurales del material en bulto se procedieron a la optimización de la geometría de sistemas confinados con diferentes direcciones de crecimiento, generándose nanoalambres de SrZrO₃ para la medición de sus propiedades electrónicas y estructurales.

3.2.5. Ajuste función de onda de prueba para nanoalambres en direcciones [001] y [110]

3.2.5.1. Ajuste función de onda nanoalambre [001]

La función de onda de prueba (MeshCutoff) se optimizó mediante el movimiento rígido del sistema en el eje de crecimiento (F_{totz}), en la Tabla 3.1 se aprecian los valores de las fuerzas atómicas a diferentes energías de función de onda, a 280 Ry las fuerzas atómicas no superan 0.1 eV/Ang, considerándose este valor como el óptimo para este sistema.

Tabla 3.1 Ajuste MeshCutoff nanoalambre dirección [001].

#	100 Ry	150 Ry	180 Ry	190 Ry	200 Ry	210 Ry	220 Ry	250 Ry	280 Ry
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	-2.1539	-0.8921	0.2519	0.2193	0.2193	0.2078	0.3176	0.2976	-0.0026
3	-3.6655	-1.3914	0.3800	0.3048	0.3048	0.3387	0.4561	0.4760	-0.0133
4	-4.0327	-1.4146	0.2910	0.2695	0.2695	0.3177	0.4719	0.4745	-0.0116
5	-3.1881	-0.8529	0.1602	0.1395	0.1395	0.1715	0.2600	0.2908	0.0067
6	-1.4170	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000
7	0.7329	0.8529	-0.1602	-0.1395	-0.1395	-0.1715	-0.2600	-0.2908	-0.0067
8	2.6988	1.4146	-0.2910	-0.2695	-0.2695	-0.3177	-0.4719	-0.4745	0.0116
9	3.9119	1.3914	-0.3800	-0.3048	-0.3048	-0.3387	-0.4561	-0.4760	0.0133
10	3.9047	0.8922	-0.2519	-0.2193	-0.2193	-0.2078	-0.3176	-0.2976	0.0026
11	2.7158	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Para apreciar de mejor manera este ajuste en la Figura 3.12 se muestra de manera gráfica la variación entre las fuerzas atómicas a diferentes funciones de onda, donde se aprecia que a 280 Ry no hay fluctuaciones grandes.

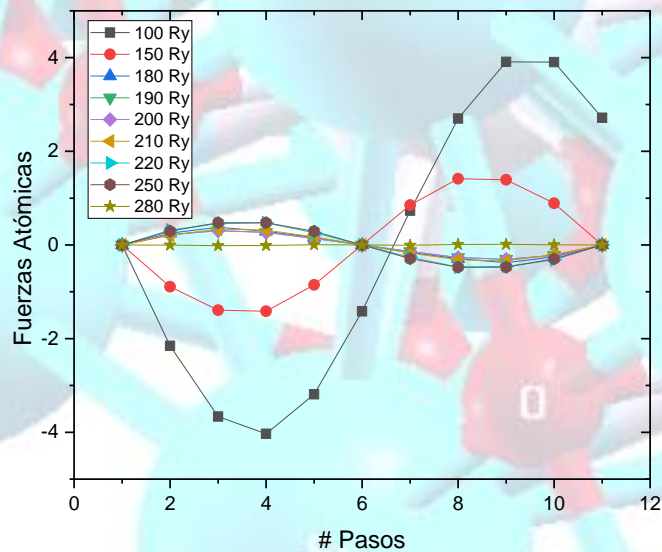


Figura 3.12 Ajuste MeshCutoff sistema [001].

3.2.5.2. Ajuste función de onda nanoalambre [110]

De igual forma que para el sistema [001] se realizó la optimización de la función de onda de prueba en la Tabla 3.2 se aprecian los valores obtenidos del movimiento rígido de la estructura en el eje Z.

Tabla 3.2 Ajuste MeshCutoff [110].

#	100 Ry	140 Ry	150 Ry	160 Ry	170 Ry	200 Ry	250 Ry	280 Ry
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	-24.583	-0.0222	-0.0396	-0.1834	-0.1826	0.1448	0.4186	0.4304
3	-44.583	0.0034	-0.1329	-0.3690	-0.3556	0.2556	0.6813	0.7490
4	-44.154	0.0167	-0.0569	-0.3298	-0.3402	0.1481	0.6737	0.7047
5	-27.105	0.0640	-0.0988	-0.1964	-0.2234	0.0684	0.4054	0.4104
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	27.105	-0.0640	0.0988	0.1965	0.2234	-0.0684	-0.4054	-0.4104
8	44.154	-0.0167	0.0569	0.3298	0.3403	-0.1480	-0.6737	-0.7047
9	44.508	-0.0034	0.1329	0.3690	0.3556	-0.2556	-0.6813	-0.7490
10	27.583	0.0222	0.0396	0.1835	0.1826	-0.1448	-0.4186	-0.4304
11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

De forma gráfica se presentan estas variaciones resultantes de la optimización de la función de onda en la Figura 3.13, teniendo en la parte derecha de la imagen un zoom para visualizar que las fluctuaciones disminuyen a una función de onda de 140 Ry y a energías mayores tienden a aumentar los cambios en las fuerzas atómicas, teniendo para este sistema una menor función de onda que el sistema anterior.

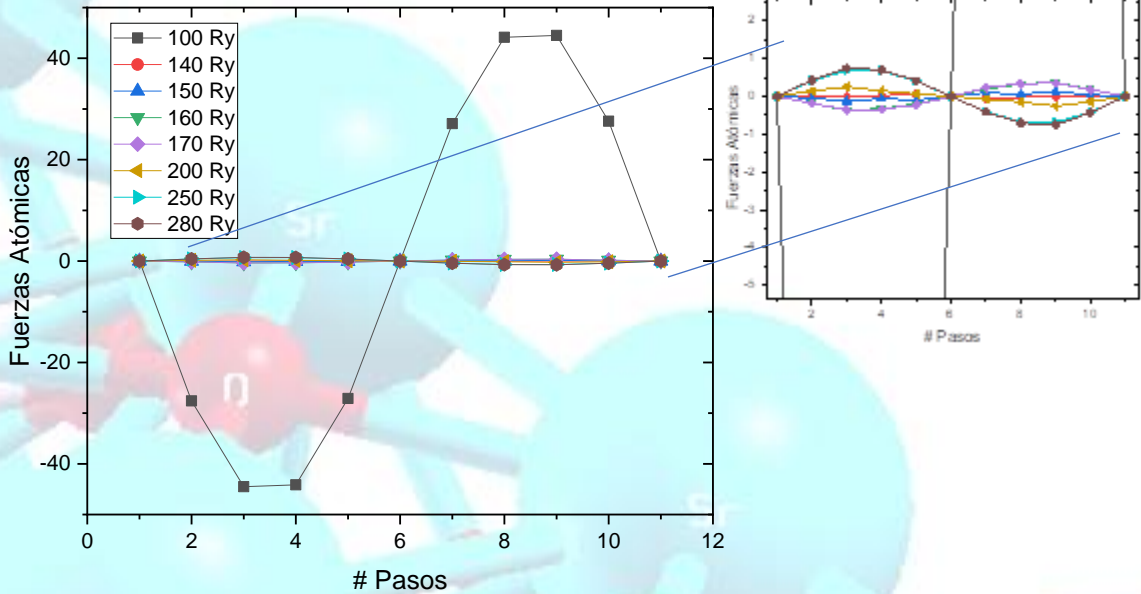


Figura 3.13 Ajuste MeshCutoff nanoalambre dirección [110].

3.2.6. Ajuste red de puntos k para nanoalambres en direcciones [001] y [110]

Posterior a determinar los valores de funciones de onda de prueba (MeshCutoff) se realizó el ajuste de las mallas de puntos de alta simetría, en la Tabla 3.3 se observan los valores correspondientes a las mallas para los nanoalambres en sus dos direcciones de crecimiento, donde se observan que para ambos sistemas existe una variación en el valor de las mallas, sin embargo para el sistema [001] se obtiene un valor cercano a convergencia a la malla de 2x2x9, mientras que para el otro sistema [110] la convergencia se da a una malla 1x1x7, tomando esos valores como óptimos para realizar la optimización geométrica de ambos sistemas confinados.

Tabla 3.3 Ajuste red de puntos k para nanoalambres [001] y [110].

Nanoalambre [001]		Nanoalambre [110]	
Malla	Energía (eV)	Malla	Energía (eV)
2x2x3	-18.6749	1x1x2	-20.5484
2x2x4	-18.7626	1x1x3	-20.5386
2x2x5	-18.7292	1x1x4	-20.5435
2x2x6	-18.0805	1x1x5	-20.5415

2x2x7	-18.7917	1x1x6	-20.5435
2x2x9	-18.7787	1x1x7	-20.5426
2x2x11	-18.7826	1x1x8	-20.5440
2x2x13	-18.8006	1x1x9	-20.5433

Determinados los valores correspondientes a la función de onda y red de puntos k se procedió al cálculo de optimización geométrica mediante el relajamiento del sistema en el eje de crecimiento debido a que el código considera que existe un vacío en el eje perpendicular debido a que no existe reciprocidad en esa dirección.

3.2.7. Optimización geométrica para nanoalambres [001] y [110]

3.2.7.1. Optimización geométrica nanoalambre [001]

En particular se realizó el cálculo de optimización geométrica en el eje de crecimiento del nanoalambre, para determinar cuál es el parámetro de red y posiciones atómicas que permitan la minimización de la energía en el sistema, la Figura 3.14 presenta la gráfica con los resultados de la optimización geométrica del nanoalambre a partir de un pseudopotencial GGA donde se puede observar que en primera instancia a parámetros de red entre 4.0 y 4.1 Å se encuentra el mínimo de energía del sistema, debido a ello se realizaron cálculos entre ambos valores variando de 0.01 Å para determinar con mayor cual conlleva al mínimo de energía, particularmente se obtuvo que a un parámetro de red (a_0) de 4.04 Å se obtiene el punto mínimo de energía, por lo cual se determinó como el parámetro que permite obtener el sistema en equilibrio.

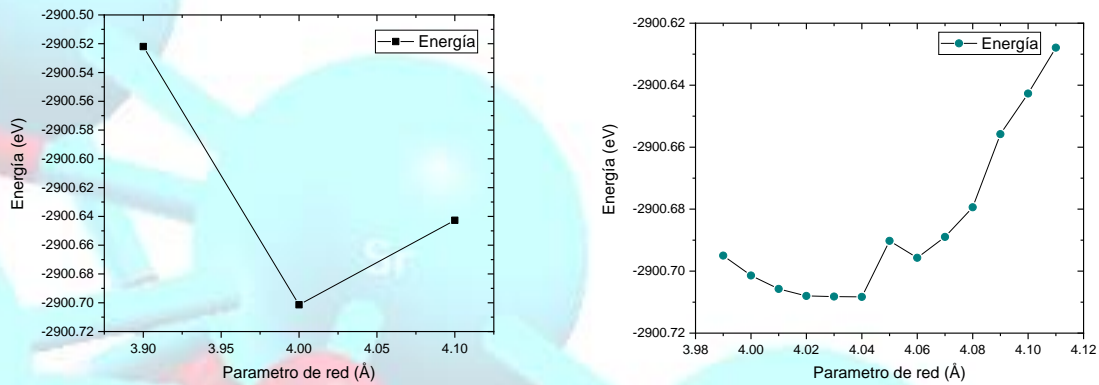


Figura 3.14 Optimización geométrica nanoalambre [001].

Asimismo, la Figura 3.15 muestra la estructura del nanoalambre con cuatro unidades repetitivas.

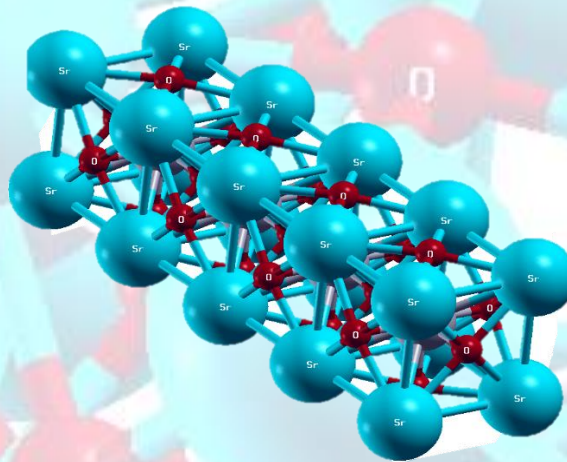


Figura 3.15 Nanoalambre dirección [001].

3.2.7.2. Optimización geométrica nanoalambre [110]

De igual forma que con el sistema crecido en la dirección [001] se tomó el eje de crecimiento para el ajuste del parámetro de red y las posiciones atómicas que minimicen la energía del sistema, donde en la Figura 3.16 se puede observar que el valor que minimiza la energía del sistema se encuentra entre 5.5 y 5.6 Å por lo cual se optó por variar el parámetro de red entre ambos valores con intervalos de 0.01 Å en donde se observó que el parámetro óptimo donde se encuentra la energía mínima (sistema en equilibrio) corresponde a 5.58 Å.

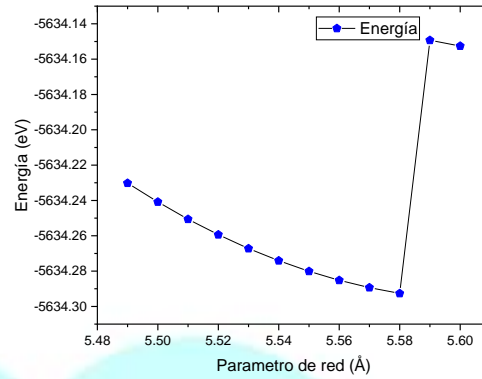
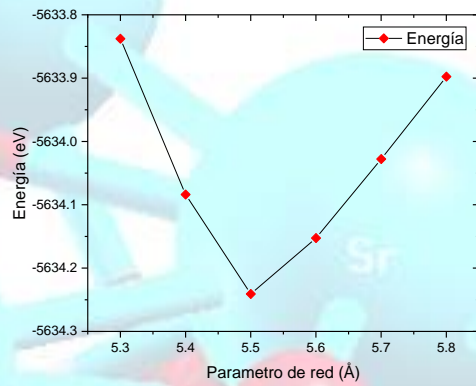


Figura 3.16 Optimización geométrica nanoalambre [110].

Particularmente en la Figura 3.17 se observa la estructura del nanoalambre con dirección de crecimiento [110] con 4 unidades repetitivas.

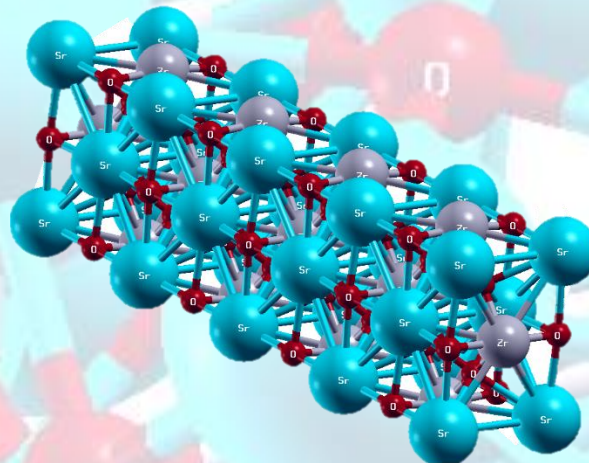


Figura 3.17 Nanoalambre dirección [110].

Una vez determinados los sistemas en equilibrio se calcularon sus propiedades electrónicas mediante los cálculos de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos.

3.2.8. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos de nanoalambres con direcciones de crecimiento [001] y [110]

El óxido de perovskita conocido como zirconato de estroncio (SrZrO_3) tratado en un sistema en bulo presento un comportamiento semiconductor que difiere de lo reportado para este material en la literatura, esto se debe a que siesta sobrestima

estos valores de banda, cuando nos referimos a este comportamiento semiconductor hablamos de una clasificación de los materiales de acuerdo a la posición de las bandas de valencia y conducción respecto a su energía de Fermi.

3.2.8.1. Estructura de bandas y densidad de estados para nanoalambre [001]

En la Figura 3.18 se observa la estructura de bandas obtenida de la optimización geométrica del nanoalambre crecido en la dirección [001], donde se observa que no existe una brecha de energía entre el máximo de la banda de valencia (BV) y el mínimo de la banda de conducción (BC), dado a que algunas de las bandas comienzan por debajo de la energía de Fermi (E_F) pasando por ese nivel energético continuando por encima, esto indica que el material al ser confinado en dos direcciones (1D) paso de un comportamiento semiconductor en su estado en bulto a un comportamiento de carácter metálico debido a que los electrones pueden pasar de la BV a la BC sin resistencia.

El comportamiento metálico del sistema se debe a que al confinar el sistema la movilidad electrónica solo se da en una dirección la cual va con respecto a la dirección de crecimiento del material, de igual forma densidad de estados (DOS) corrobora esta característica debido a que en la energía de Fermi hay estados disponibles en comparación al sistema en bulto donde no se presentan estos estados por la ausencia de picos en la gráfica DOS, este resultado contrapone a lo que reportado en la literatura donde se menciona que cuando el sistema se confina el band gap de un material tiende a presentar un aumento en el, mientras en el presente estudio valor de la banda paso de 2.99 eV en el sistema en bulto a tener un valor de cero al confinar el sistema debido a que las bandas se sobreponen y no generan un espacio donde el par hueco-electrón se presente una oposición de energía para el flujo de corriente eléctrica en el material al igual que se presenten fenómenos como luminiscencia.

Dentro de la densidad de estados en la BV y en la BC se presentan puntos cercanos a cero donde se puede estimar que no existe la presencia de estados disponibles para la generación y estudio de algunos fenómenos como los de

transporte, así mismo en energías por debajo y superiores a la E_F se presentan fenómenos conocidos como singularidades de Van Hove que tienen impacto en los espectros de absorción del material que se analizara más adelante.

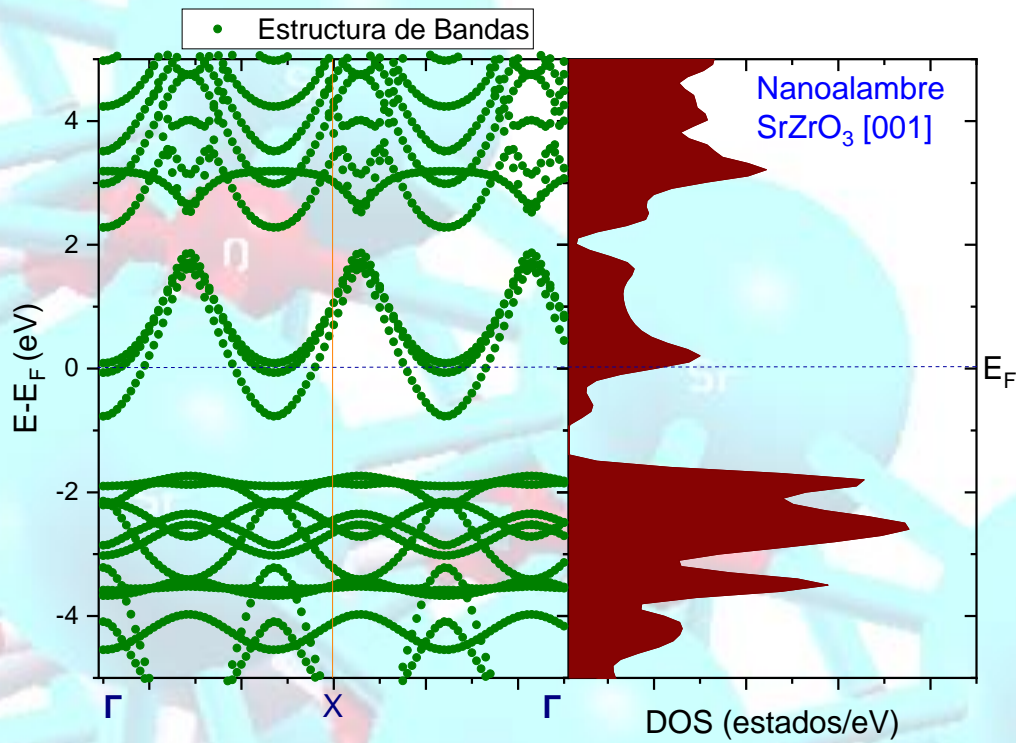


Figura 3.18 Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos nanoalambre dirección [001].

3.2.8.2. Estructura de bandas y densidad de estados para nanoalambre [110]

En la Figura 3.19 se observa la estructura de bandas obtenida de la optimización geométrica del nanoalambre crecido en la dirección [110], donde de igual forma que en la figura anterior se aprecia que no existe una brecha que separe las bandas de valencia y conducción, pero a diferencia de la presentada anteriormente, se aprecia que las bandas se sobreponen y no cruzan la energía de Fermi al comenzar en un menor nivel de energía a uno superior, por lo cual este sistema también presenta conducción eléctrica sin oposición de energía debido a que no existe una brecha prohibida.

De igual forma que el sistema anterior su comportamiento metálico se debe a que al confinar el sistema la movilidad electrónica solo se da en una, asimismo en la densidad de estados (DOS) se corrobora que el material no posee una brecha de banda prohibida, debido a que se presentan estados disponibles al nivel que se ubica la energía de Fermi por lo tanto el material tiende a presentar conducción sin oposición.

En densidad de estados se puede apreciar que en energías ubicadas en la banda de valencia no hay estados disponibles para determinar en este rango de energías fenómenos de transporte, mientras que en la banda de conducción en todo el rango de energía hay estados disponibles para revisar estos fenómenos que se presentan en los materiales.

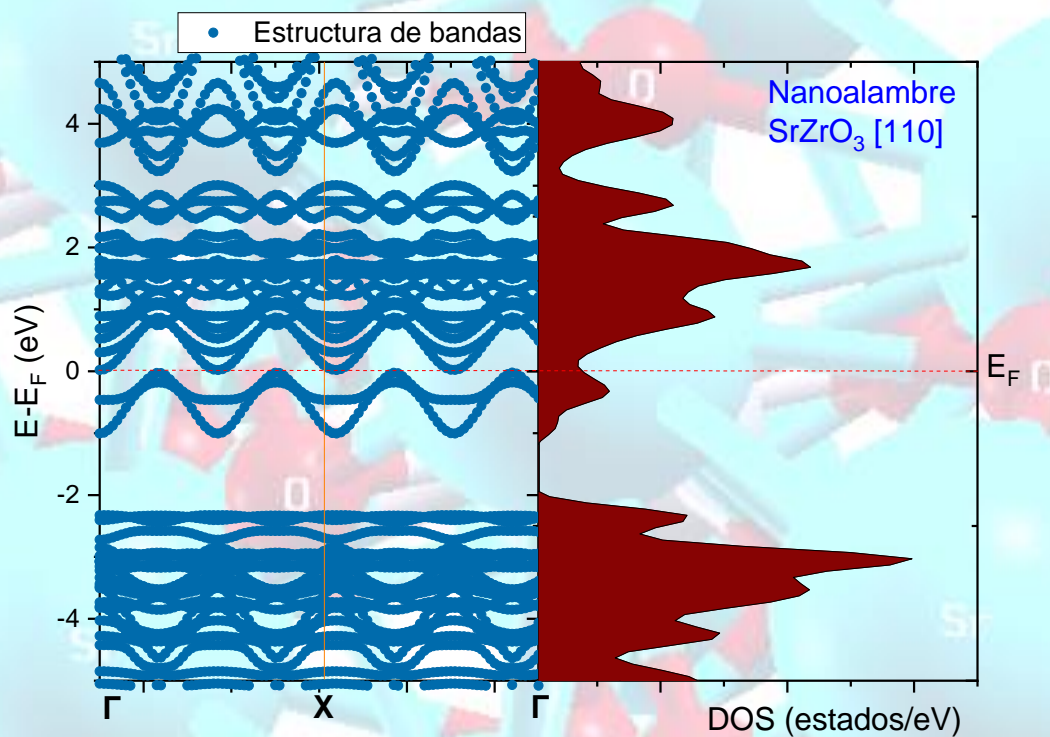


Figura 3.19 Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos nanoalambre dirección [110].

Analizando estas características inusuales presentadas en ambos sistemas se calculó la parte imaginaria de la función dieléctrica polarizando en el eje de crecimiento y en el eje perpendicular a este.

3.2.9. Parte imaginaria de la función dieléctrica de nanoalambres con direcciones de crecimiento [001] y [110]

3.2.9.1. Parte imaginaria de la función dieléctrica para nanoalambre [001]

En la Figura 3.20 se aprecia la gráfica de la función dieléctrica correspondiente a la imaginaria en el eje Z, la parte imaginaria muestra el comportamiento dieléctrico del material al tener una polarización máxima a 5.44 eV, denotando que a este rango de energías el material tiende a alinear sus momentos dipolares eléctricos en presencia de un campo externo, de igual forma denota que en ese valor de energía se presentan transiciones electrónicas dentro del sistema correspondientes al rango UV, posteriormente a energías mayores tiende a presentar un comportamiento hacia valores de energía correspondientes a cero y a energías cercanas a 40 eV tiende a tener un comportamiento de subida.

En la densidad de estados se aprecian picos conocidos como singularidades de Van Hove a energías en la banda de valencia y en la de conducción con valores de -1.79679 y 3.21321 eV que tienden a una separación entre ellas de 5.01 eV cuyo valor se aproxima al resultado de la función dieléctrica.

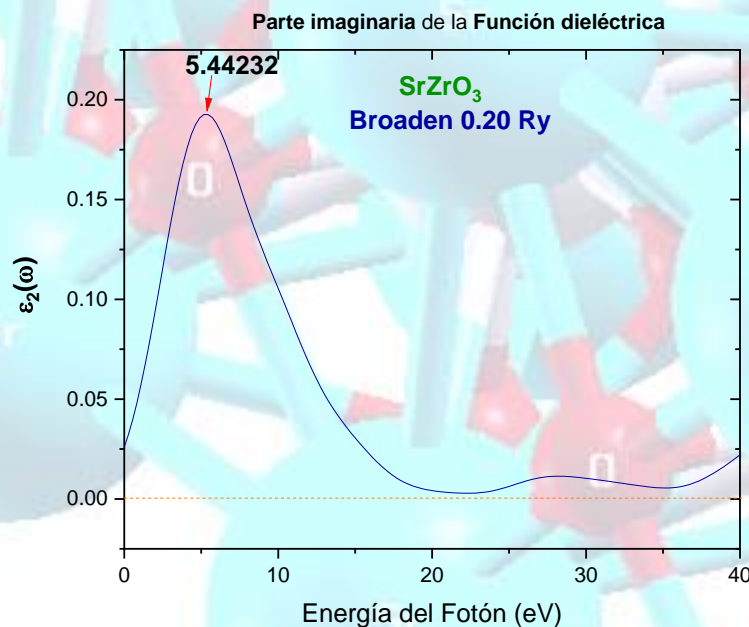


Figura 3.20 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje z nanoalambre [001].

De igual forma que para el eje de crecimiento del sistema se calculó la función dieléctrica realizando una polarización, pero ahora en el eje perpendicular (xy), en la Figura 3.21 se observa que la energía donde el material tiende a alinear sus momentos eléctricos dipolares corresponde a 1.088 eV, lo que indica la naturaleza anisotrópica del sistema, de igual forma que al confinar el sistema, los valores de la función dieléctrica tienden a disminuir con respecto al sistema en bulto, esto indica que el material al sufrir esta modificación tiende a estar más cerca del valor requerido en la permitividad eléctrica para los metamateriales (permitividad eléctrica negativa) ya que sus valores se ajustan más a cero en el caso de una de sus direcciones en que se realizó la medición, asimismo esta absorción corresponde a los modos vibracionales del compuesto, puesto que se encuentra en el espectro infrarrojo.

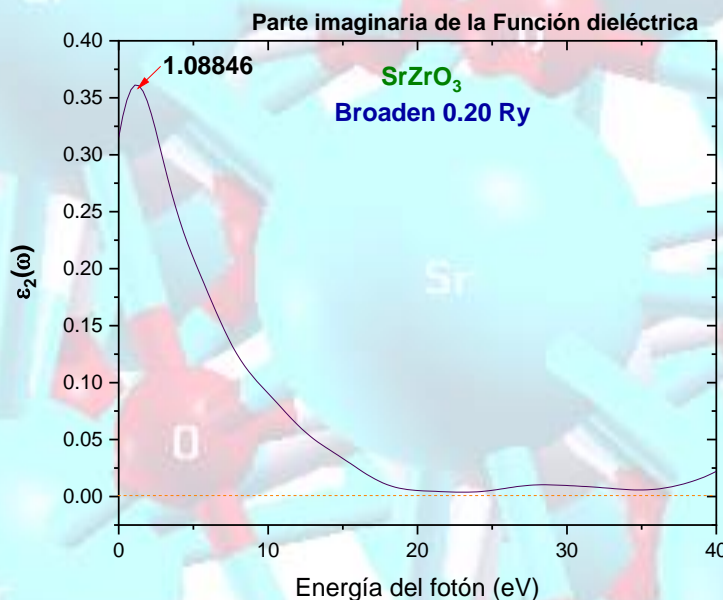


Figura 3.21 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje xy nanoalambre [001].

3.2.9.2. Parte imaginaria de la función dieléctrica para nanoalambre [110]

En la Figura 3.22 se aprecia la gráfica de la función dieléctrica correspondiente a la imaginaria en el eje Z, la parte imaginaria muestra el comportamiento dieléctrico del material al tener una polarización máxima a 2.17 eV, esto indica que en ese

rango de energía sus momentos dipolares eléctricos se alinean con la presencia de un campo eléctrico externo, denotando que el material tiende a absorber energía en el rango de la luz visible cercano al verde.

En la densidad de estados se aprecian picos conocidos como singularidades de Van Hove a energías en la banda de valencia y en la de conducción con valores de -2.327448 y 0.8789911 eV que tienden a una separación entre ellas de 3.206 eV cuyo valor es un poco lejano al resultado de la función dieléctrica en el eje de polarización z.

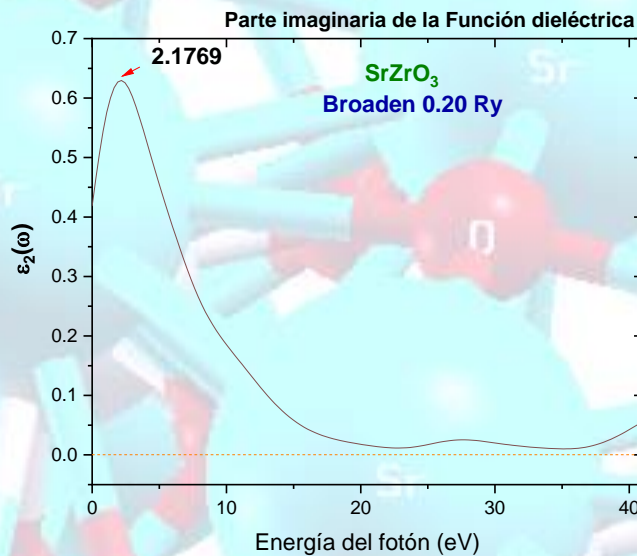


Figura 3.22 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje z nanoalambre [110].

De igual forma se realizó el cálculo en el eje perpendicular (xy), en la Figura 3.23 se observa que la energía donde el material tiende a alinear sus momentos eléctricos dipolares es mayor en esta dirección, a diferencia del sistema anterior donde en la dirección perpendicular al eje de crecimiento la energía que presenta es mayor, teniendo un valor de 2.99 eV, esto indica que el material tiene característica anisotrópica dado a que sus propiedades dependen de la dirección en que se midan, la absorción que presenta este sistema se da a los límites de la luz visible, estando cerca de llegar a la radiación UV donde se presentan fenómenos de transición electrónica entre bandas.

Asimismo, este sistema presenta valores menores en su función dieléctrica con relación al anterior, esto abre la posibilidad de un estudio más profundo que permita determinar el posible empleo de estas estructuras en sistemas más complejos como los metamateriales.

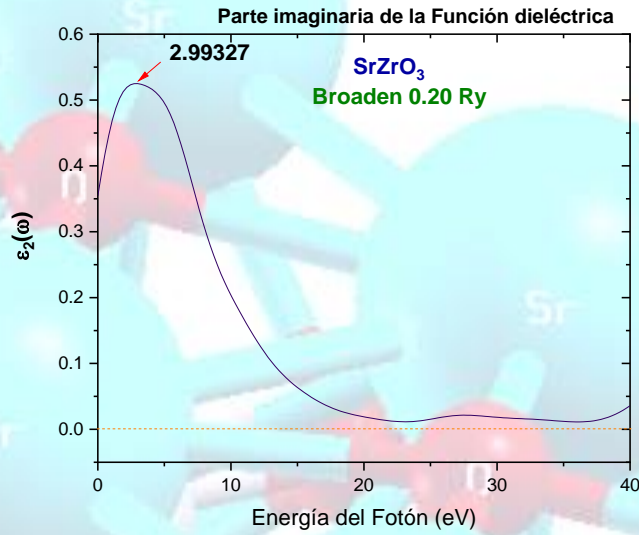


Figura 3.23 Parte imaginaria de la función dieléctrica eje xy nanoalambre [110].

En la Figura 3.24 se observa la comparación de la parte imaginaria de la función dieléctrica para ambos sistemas en el eje de crecimiento.

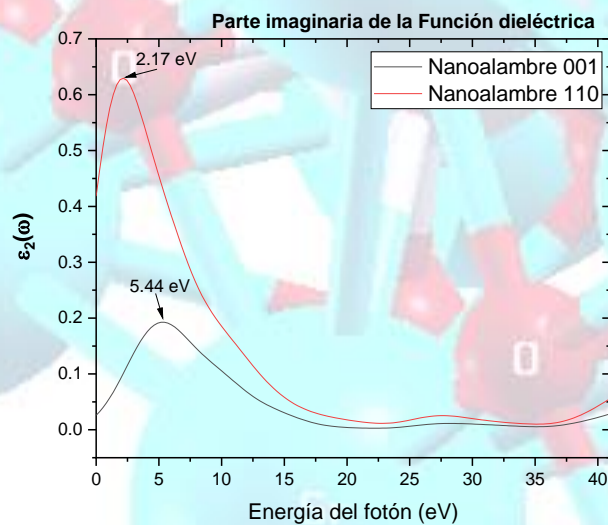


Figura 3.24 Comparación función dieléctrica imaginaria en el eje z sistemas con direcciones [001] y [110].

En la figura se muestra que el nanoalambre con dirección de crecimiento [110] tiene un comportamiento dipolar a menor energía, pero en contraposición la intensidad es mayor al que presenta dirección [001].

De igual forma en la Figura 3.25 se muestra la comparación entre las funciones dieléctricas en el eje perpendicular al de crecimiento de la estructura donde se presenta un comportamiento inverso al eje z en relación a la energía debido a que el sistema con dirección [001] posee menor valor de energía para alinear sus momentos dipolares, pero continúa teniendo una intensidad menor al sistema [110].

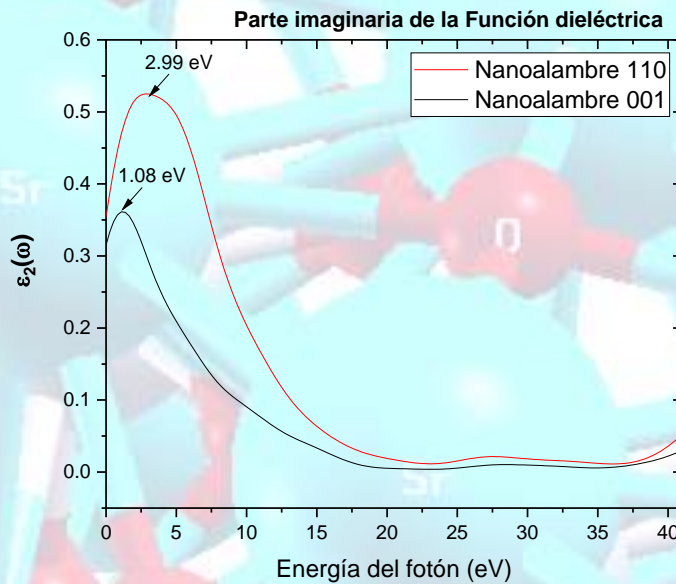


Figura 3.25 Comparación función dieléctrica imaginaria en el eje xy sistemas con direcciones [001] y [110].

Estas características presentadas por ambos sistemas como el comportamiento metálico y la reducción en el valor de la parte imaginaria de la función dieléctrica dados de la optimización de los sistemas dan la posibilidad de que estos materiales puedan formar parte en el desarrollo de estructuras complejas como los metamateriales.

Discusión de Resultados

Los resultados obtenidos mediante el empleo de los códigos de Quantum Espresso (QE) y SIESTA empleando pseudopotenciales BLYP y GGA, respectivamente, aproximaron con una precisión cercana al 98% el parámetro de red. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de red reportados en diferentes estudios a primeros principios, específicamente, utilizando el código de QE[47], el código de ABINIT[25] y de igual forma lo reportado mediante el empleo del código CRYSTAL[16], asimismo, también se muestra valor experimental, obtenido por Brendan J. Kennedy[60].

Tabla 4.1 Comparación parámetros de red del zirconato de estroncio

Sistema	Código	Pseudopotencial	Parámetro de red(Å)
SrZrO ₃	Quantum Espresso	GGA	4.174
		BLYP	4.205
	SIESTA	GGA	4.199
	ABINIT	LDA	4.095
	CRYSTAL	B3LYP	4.195
		Experimental	4.154

Aquí se denota que para las propiedades estructurales los pseudopotenciales GGA y BLYP permiten una mayor aproximación a lo experimental que el LDA. La diferencia entre los resultados con pseudopotenciales GGA de los códigos Quantum Espresso y SIESTA se deben a la base empleada por cada uno, mientras Quantum trabaja con funciones de onda plana llenando todo el sistema incluyendo áreas donde no hay material, SIESTA utiliza orbitales atómicos localizados, en donde solo considera las áreas con material sin considerar los espacios vacíos, esto puede hacer que para sistemas en bulto con alto factor de empaquetamiento el contemplar espacios vacíos genere una contribución que permita una mejor aproximación con lo experimental, Por otro lado, se puede ver que el parámetro de red es mejor aproximado mediante el pseudopotencial GGA en comparación con el tipo BLYP, asimismo se observa que el empleo de un pseudopotencial híbrido como el B3LYP

al reproducir este valor tiende a alejarse más que el tipo GGA empleado en el código de QE, aun teniendo una mejor aproximación que el pseudopotencial BLYP el cual es la opción dada por QE para sustituir el potencial híbrido B3LYP.

Este comportamiento por parte de los pseudopotenciales indica que permiten reproducir características estructurales con muy buena exactitud en ambos códigos.

Los resultados que se obtuvieron de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos para los dos códigos arrojaron que el SrZrO₃ es un material tipo semiconductor, además la transición de las bandas de valencia a las de conducción es indirecta, debido a que el paso del electrón de la banda de valencia a la de condición no se da en el mismo momento, lo que indica que para que el electrón pase de una banda a otra se necesita de fonones que asistan este fenómeno de recombinación hueco-electrón, en la Tabla 4.2 se aprecian las comparaciones de banda prohibida obtenida por Quantum Espresso y SIESTA.

En la tabla se puede observar que en el caso de las propiedades electrónicas como la brecha de banda prohibida el pseudopotencial que reproduce mejor esta propiedad es el BLYP, esto debido a que se le considera un potencial con carácter híbrido, teniendo en cuenta que las brechas obtenidas son de carácter indirecto, mientras lo que se reporta de forma experimental es de transición directa, la forma de aproximar con mayor precisión esta característica es el empleo de pseudopotenciales híbridos, sin embargo es difícil y costoso computacionalmente el emplear códigos que permitan esto, mientras que Quantum Espresso y SIESTA generan muy buenos resultados al mantener el tipo y comportamiento de las bandas de energía.

Tabla 4.2 Comparación brecha prohibida del zirconato de estroncio

Sistema	Código	Pseudopotencial	Brecha prohibida (eV)
SrZrO₃	Quantum Espresso	GGA	2.50 ^[47]
		BLYP	3.59
	SIESTA	GGA	2.99
	ABINIT	LDA	3.37 ^[25]

CRYSTAL	B3LYP	5.31 ^[16]
Experimental		5.9

En general, se obtuvieron las propiedades estructurales y electrónicas utilizando pseudopotenciales tipo GGA y BLYP. Así mismo, utilizando un pseudopotencial tipo BLYP en QE se realizó el cálculo de propiedades ópticas sometiendo el material a diferentes presiones hidrostáticas, mientras en SIESTA se empleó el pseudopotencial GGA, específicamente se obtuvo la función dieléctrica, en la Tabla 4.3 se aprecia una comparación entre los valores correspondientes a los primeros picos de la función dieléctrica en los diferentes códigos y presiones, donde se puede apreciar que los valores correspondientes a las partes real e imaginaria tiene valores muy similares en todos los códigos, presentando que el material alinea sus momentos dipolares eléctricos a una energía cercana a los 5 eV, a su vez esto indica que el material absorbe energía en el espectro ultravioleta generado por transiciones electrónicas entre bandas.

En la tabla también podemos observar que al incrementar la presión en el sistema con el pseudopotencial BLYP el parámetro de red disminuye y en contraposición la energía de absorción de la parte imaginaria tiende a aumentar adentrándose más a la región del ultravioleta donde se dan los fenómenos de transición electrónica.

Tabla 4.3 Comparación función dieléctrica del zirconato de estroncio

Sistema	Código	Pseudopotencial	Presión	a_0	Función dieléctrica	
					Parte real (eV)	Parte imaginaria (eV)
SrZrO₃	Quantum Espresso	BLYP	0	4.205	3.6	5
			40	3.95	4.54	5.9
			100	3.76	5	6.8
	SIESTA	GGA	0	4.199	-----	5.88 ^[15]
	Wien2K	LDA	0	----	4.784	3.172

Debido a que los resultados de ambos códigos son muy similares y permiten generar buenas aproximaciones estructurales y electrónicas, así como su reproducibilidad en la función dieléctrica demostrando que el material tiene absorción en la región del ultravioleta se determinó el empleo del código SIESTA para trabajar con sistemas confinados debido a que el tiempo de cómputo es más eficiente con relación a QE.

Nanoalambres de zirconato de estroncio no se han reportado de forma teórica o experimental, por lo que los resultados obtenidos en el presente estudio son de gran importancia, estos materiales presentan modificaciones considerables al pasar de un sistema en bulto a uno confinado en dos de sus direcciones. En particular, el comportamiento de este tipo de materiales es de carácter metálico, esto se atribuye a que se restringe el movimiento de sus electrones en dos direcciones, dejando que solo se desplacen a través de la dirección de crecimiento, generando menor oposición al flujo de electrones.

Esta característica contrapone lo reportado en la literatura donde, en materiales semiconductores debido a efectos de confinamiento la magnitud de la brecha de energía tiende a incrementar[61–64], esta propiedad de los nanoalambres se observa debido a que en la densidad de estados electrónicos no presenta estados disponibles a valores cercanos a la energía de Fermi, presentando picos en ese rango de energías, si el material presentara algún valor de brecha prohibida la densidad de estados en ese rango sería cero.

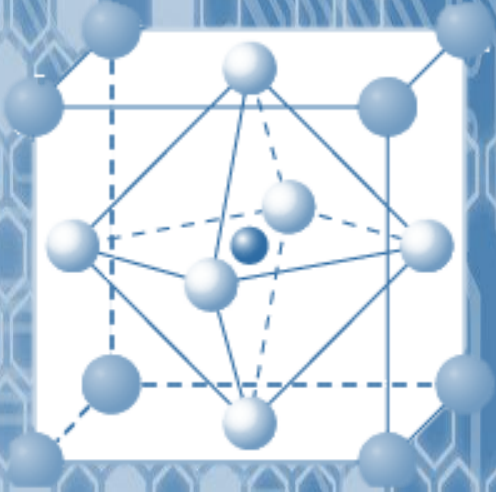
Posteriormente, la determinación de la parte imaginaria de la función dieléctrica presentó que los sistemas modifican el comportamiento en sus curvas de absorción, mostrando solo un pico a energías menores al material en bulto, en la Tabla 4.4 se muestran la comparación de los valores resultantes en sus curvas de absorción para los dos sistemas con diferentes direcciones cristalográficas de crecimiento y en sus diferentes ejes de análisis.

Asimismo se aprecia que el sistema con dirección de crecimiento [001] en su eje z absorbe energía en el rango del ultravioleta que es provocado por transiciones electrónicas entre bandas, el valor resultante para este sistema en el eje

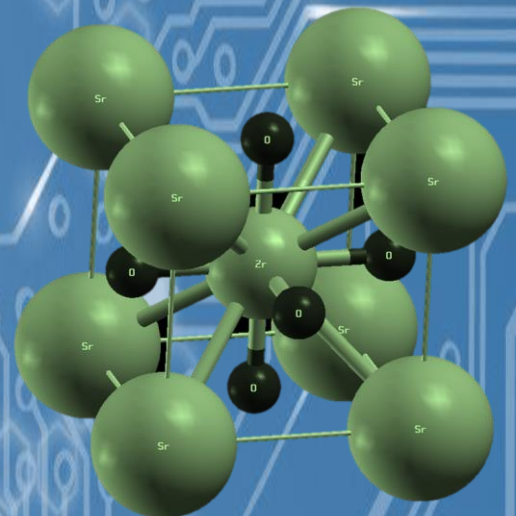
perpendicular a su crecimiento demuestra que el material presenta un comportamiento anisotrópico debido a que las propiedades difieren de la dirección en que se midan, siendo que en el eje xy muestra absorción en el intervalo correspondiente a la radiación infrarroja, que se da por los modos vibracionales de los enlaces presentes en el material, esto indica que dependiendo de donde incida la radiación en el material, este tendrá un comportamiento diferente provocado por algún fenómeno microscópico. El sistema con crecimiento [110] presenta un caso un poco diferente, ya que en el eje de crecimiento el valor de su curva de absorción es menor que en el eje perpendicular, asimismo a diferencia del carácter anisotrópico tan marcado en el anterior sistema mencionado, en este la diferencia en su rango de absorción es menor, debido a que las energías que presentan corresponde a una parte del espectro de luz visible que al igual que los que presentan absorción en el espectro ultravioleta se da por las transiciones electrónicas.

Tabla 4.4 Comparación absorción sistemas confinados de zirconato de estroncio

Sistema	Dirección de crecimiento	Eje de polarización	Diámetro (Å)	No. átomos	Parámetro de red (Å)	Pico de Absorción (eV)
SrZrO₃	[001]	z	5.38	10	4.04	5.44
		xy				1.08
	[110]	z	6.87	19	5.58	2.17
		xy				2.99



CONCLUSIONES

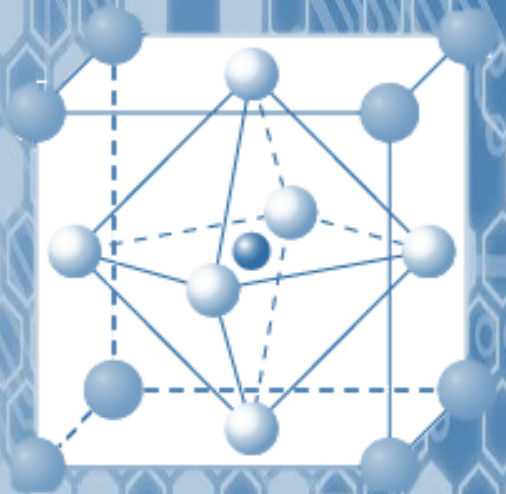


Conclusiones

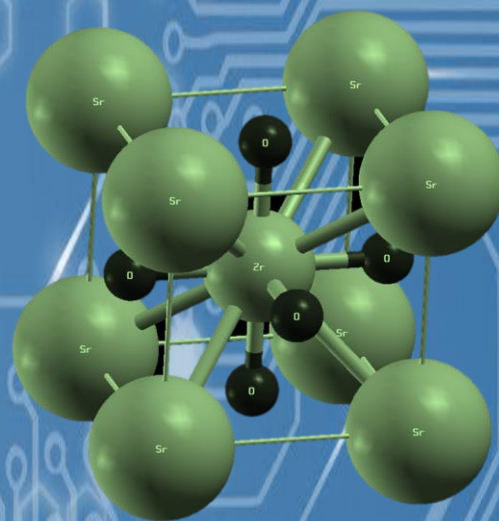
El estudio del zirconato de estroncio en bulto mediante los códigos de Quantum Espresso y SIESTA arrojó que el sistema posee un comportamiento semiconductor de banda indirecta, asimismo el parámetro de red de los sistemas sometidos a presiones de 0, 40 y 100 GPa presentó disminución desde los 4.205, 3.954 a 3.760 Å respectivamente, las partes imaginaria y real de la función dieléctrica sometidos a diferentes presiones presentaron que los valores de energía de absorción aumentan adentrándose más en el rango del ultravioleta, indicando que en esas energías se presentan transiciones electrónicas en el material.

Los nanoalambres con dirección de crecimiento [001] y [110] pasaron de tener un comportamiento semiconductor (bulto) a conductor debido a que las bandas de valencia y conducción se sobrepone generando que no exista un espacio entre ellas, esto debido a que se restringe la movilidad electrónica en dos de sus direcciones, haciendo que los electrones solo se desplacen en línea a su dirección de crecimiento.

La parte imaginaria de la función dieléctrica paso de presentar varios picos máximos con valores en el espectro ultravioleta a presentar absorción en los rangos visible e infrarrojo, pertenecientes a modos vibracionales en sus enlaces dentro de la molécula, la disminución de energía en la curva de absorción al confinar los sistemas, permitirán la opción de visualizar estos materiales con diferentes direcciones cristalográficas de crecimiento como posibles candidatos para el desarrollo de metamateriales, a lo cual un estudio profundo de las propiedades ópticas (índice de refracción) para los sistemas confinados como trabajo futuro, darían una perspectiva más clara con respecto a esta aplicación.



ANEXOS



Anexos

En esta primera parte abordaremos conceptos básicos de sólidos cristalinos que ayuden a la comprensión del estudio realizado.

5.1. Sólidos cristalinos

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan, unos respecto de otros, los átomos o iones. En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance, tal que los átomos al solidificarse el material se sitúan en patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo se encuentra enlazado con su vecino más próximo[65].

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material; es decir, del ordenamiento espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas diferentes que tienen un orden a largo alcance. Dichas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales a las complejas de los materiales cerámicos y poliméricos. Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos (o iones) como esferas sólidas de diámetros muy bien definidos. Es el denominado modelo atómico de esferas rígidas, en el cual las esferas representan átomos macizos en contacto. La Figura 5.1 muestra la forma de una celda unidad representada mediante el modelo de esferas rígidas.

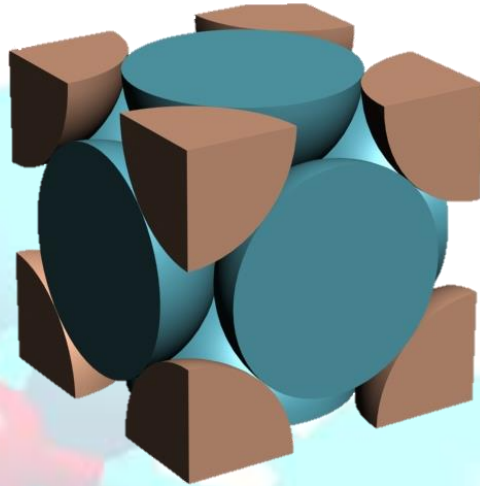


Figura 5.1 Estructura cristalina centrada en las caras representación de la celda unidad mediante esferas rígidas.

Dentro del concepto estructura cristalina se suele emplear la palabra red; en este sentido la red significa la disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos.

5.2. Celda unidad

Para describir una estructura cristalina, conviene dividirla en pequeñas entidades, que se repiten en el espacio a las que se les denomina celda unidad. La celda unidad de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas, esta celda se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celda unidad a lo largo de los ejes. De esta forma la celda unidad es considerada la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella[66].

En la Figura 5.2 se observa un agregado de esferas representado a los átomos de un cristal donde se dibujó una celda unidad del cristal.

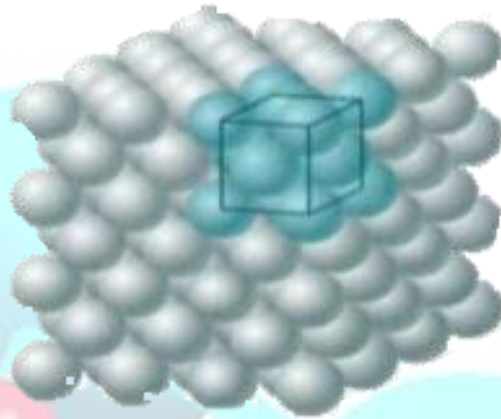


Figura 5.2 Agregado de átomos.

5.3. Estructuras cristalinas

En sólido cristalino está compuesto por átomos, iones o moléculas (base atómica) que se arreglan en una red que posee propiedades de alta simetría llenando el espacio sin dejar huecos y mediante las cuales se describen sus propiedades, existen 14 modos de red en los que se ordenan y se aprecian en la Figura 5.3.

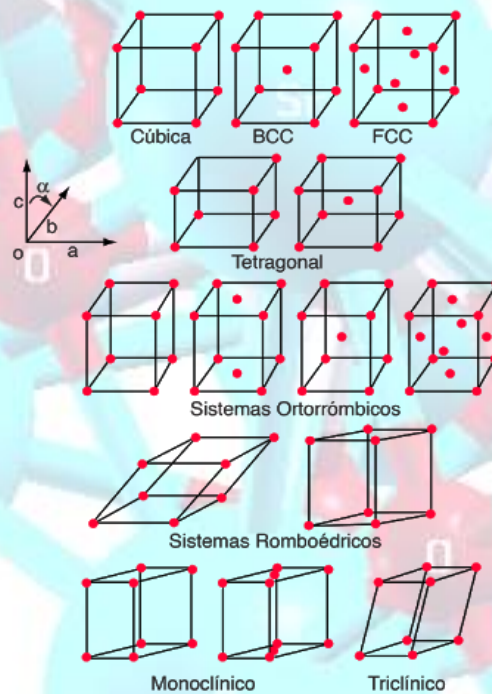


Figura 5.3 Redes de Bravais.

5.4. Sistemas cristalinos

Existen muchas estructuras diferentes y por lo cual es conveniente tener una clasificación en grupos de acuerdo con las configuraciones de la celda unidad y/o la disposición atómica. Uno de los esquemas se basa en la geometría de la celda unidad al formar el paralelepípedo sin considerar las posiciones de los átomos dentro de la celda unida, al establecer un sistema x , y y z de coordenadas con un origen coinciden con un vértice de la celda, estos ejes coinciden con las aristas. La geometría de la celda unidad es definida en función de 6 parámetros los cuales son las longitudes de las aristas denotadas con las letras a , b y c y los ángulos interaxiales α , β y γ . Estas longitudes se denominan parámetros de red de una estructura cristalina como se representa en la Figura 5.4[65].

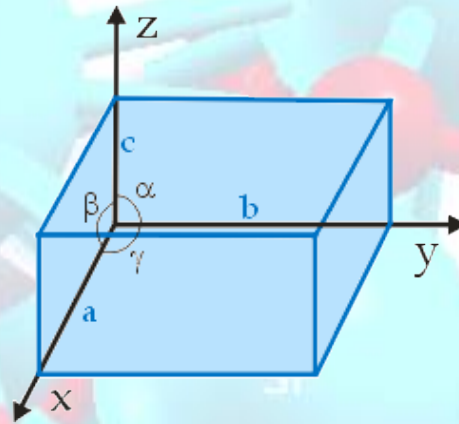
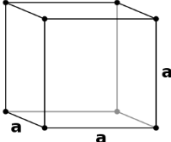
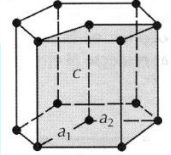
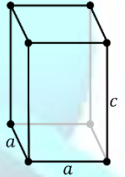
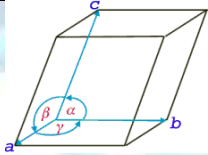
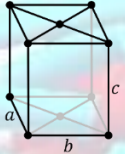
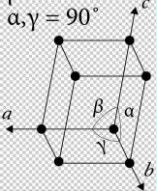
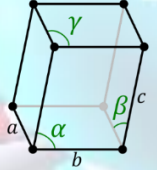


Figura 5.4 Celda unidad con los ejes de coordenadas x , y y z mostrando las longitudes de las aristas y los ángulos interaxiales.

Con base a esto existen siete sistemas cristalinos que son: cúbicos, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédricos, monoclinicos y triclinicos. En la tabla 5.1 se enumeran los siete sistemas cristalinos y su relación entre el parámetro de red y los ángulos interaxiales.

Tabla 5.1 Siete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Relación axial	Ángulos interaxiales	Geometría de la celda unidad
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Generalmente las diferentes geometrías de los sistemas cristalinos se pueden aprovechar en un cristal trabajando en el espacio recíproco, donde cualquier punto

del cristal se puede transportar a la primera zona de Brillouin, de tal forma que toda la información del cristal se encuentra contenida en esta región del espacio k .

5.5. Red Recíproca y primera zona de Brillouin

En la física, la red recíproca representa la transformada de Fourier

El conjunto de todos los vectores de onda K que conducen a ondas planas con la periodicidad de una dada red de Bravais como se muestra en la ecuación 5.1.

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad 5.1$$

Debe cumplirse para cualquier valor de r lo que se presenta en la ecuación 5.2.

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad 5.2$$

Para todo vector R de la red de Bravais este conjunto de vectores K constituye la red recíproca, mientras que el conjunto de vectores R es una red de Bravais. Por lo tanto, el conjunto de vectores K es una red de Bravais, siendo que cualquier combinación lineal con números enteros podrá satisfacer: $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$.

Los vectores primitivos de la red recíproca se construyen en la forma (ecuación 5.3)

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

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

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

Mientras que la red recíproca se puede expresar de la siguiente forma ver ecuación 5.4

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad 5.4$$

Y la red de Bravais siendo n_i enteros (ecuación 5.5)

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad 5.5$$

La red recíproca define lo que se conoce como primera zona de Brillouin. La importancia de la zona de Brillouin radica en la descripción de las ondas que se propagan en un medio periódico y que pueden ser descritas a partir de ondas de Bloch dentro de la zona de Brillouin[67].

Las zonas de Brillouin se construyen como celdas de Wigner-Seitz la cual está definida como un tipo de celda primitiva en una red de Bravais en la cual se dibujan líneas que unan un punto de la red con todos los puntos de la red próximos a este. Segundo, en el punto medio de esas líneas y perpendicular a las mismas se trazan nuevas líneas (en el caso bidimensional) o en planos (en el caso tridimensional). El volumen más pequeño encerrado por estas últimas líneas o planos que se han dibujado constituye la celda primitiva de Wigner-Seitz. En particular, para la primera zona como se muestra en la Figura 5.5, esto es: se trazan los vectores de la red recíproca \mathbf{G} desde el punto de la red establecido como origen a los primeros vecinos y se trazan planos perpendiculares a dichos vectores en sus puntos medios, la intersección de estos planos define la celda de Wigner-Seitz para la primera zona de Brillouin.

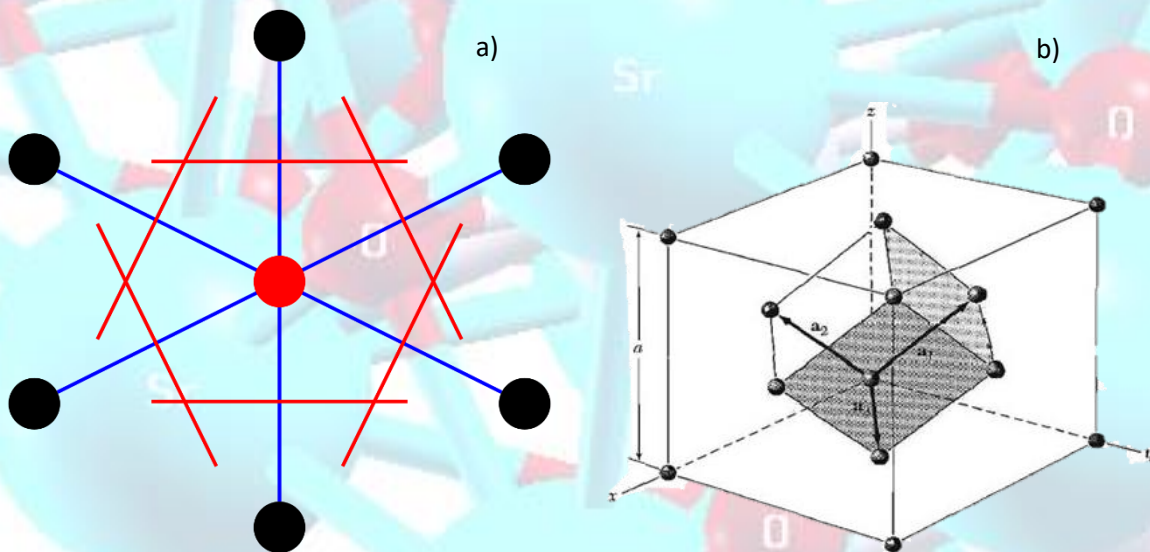


Figura 5.5 a) Vectores de la celda primitiva en caso bidimensional, b) Vectores de la celda primitiva en caso tridimensional.

Los estudios en el espacio recíproco permiten conocer y entender algunos fenómenos y características de los materiales que presenta estructuras complejas como los óxidos de tipo ABO_3 .

A continuación, se muestran las gráficas correspondientes a la optimización de las mallas para los sistemas confinados, donde se observa que el comportamiento de las bandas no sufre grandes modificaciones.

5.6. Optimización mallas

5.6.1. Nanoalambre 001

En este apartado se presentan 12 gráficas que se emplearon en la optimización de la malla de Monkhorst-Pack, en donde se observan que no hay una gran variación entre los resultados de las bandas.

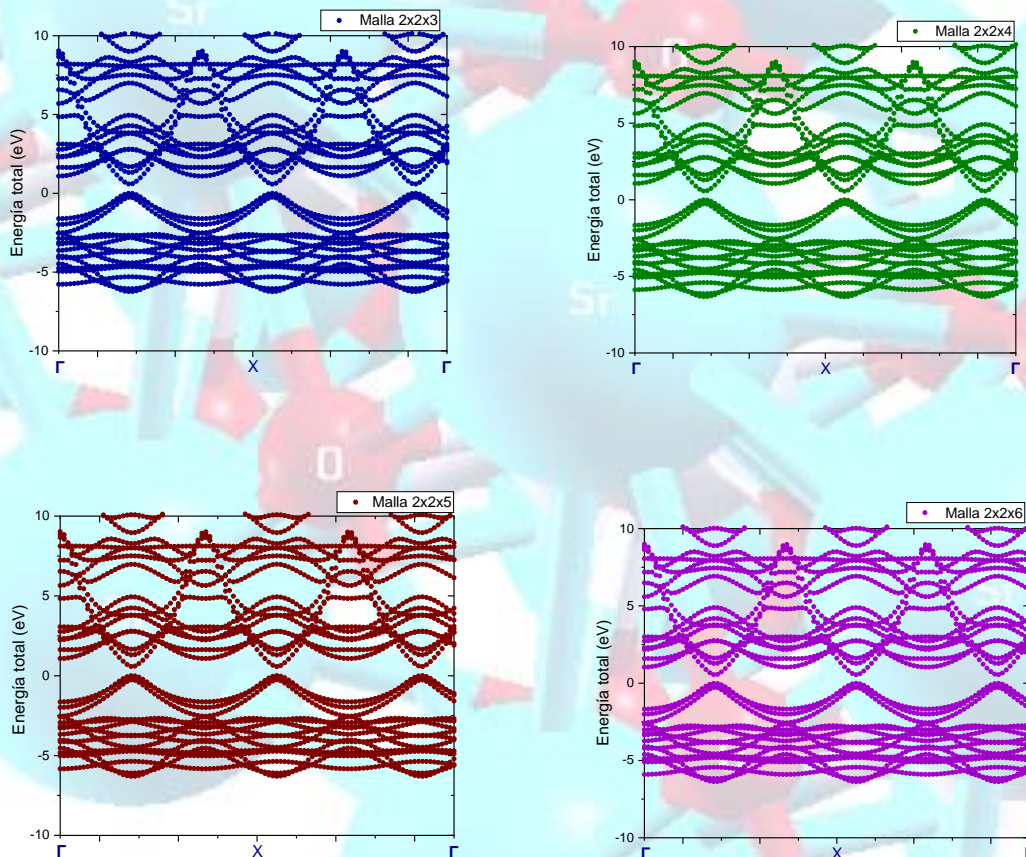


Figura 5.6 Optimización mallas puntos k ($2 \times 2 \times 3 - 2 \times 2 \times 6$).

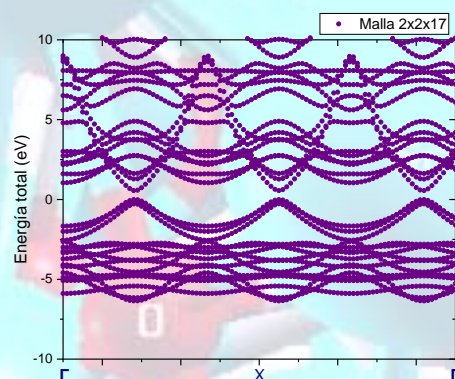
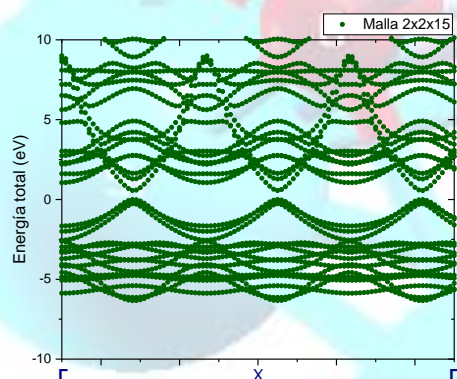
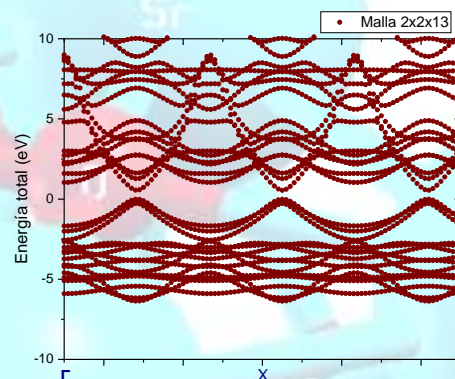
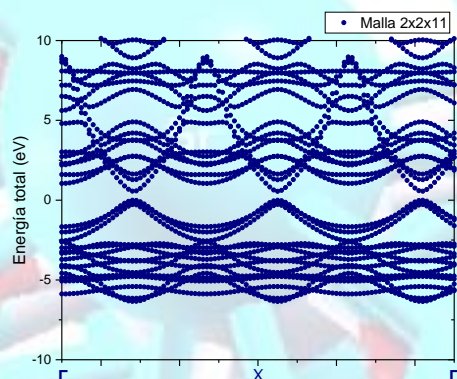
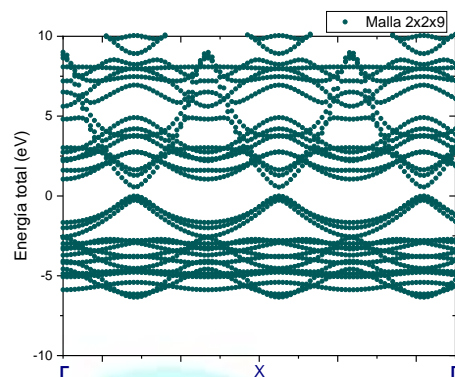
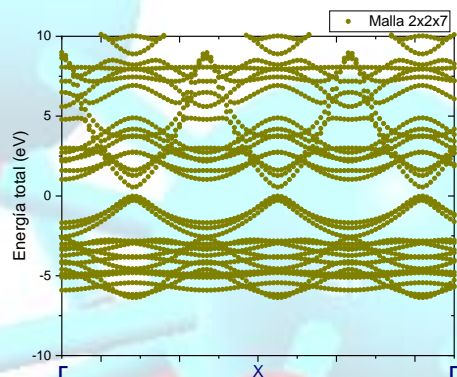


Figura 5.7 Optimización mallas de puntos k (2x2x7 - 2x2x17).

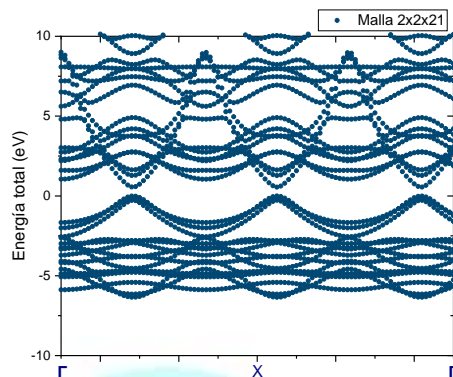
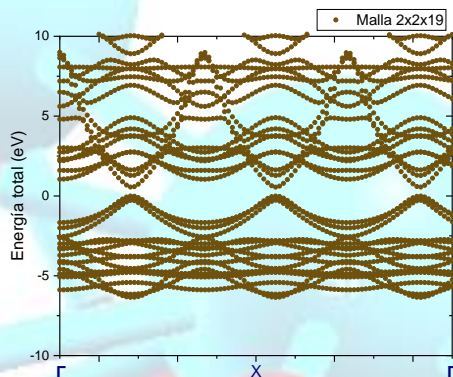


Figura 5.8 Optimización mallas de puntos k (2x2x19 - 2x2x21).

5.6.2. Nanoalambre 110

Se presentan 8 gráficas de la optimización de la malla de puntos k, donde se muestra que el comportamiento y la forma de las bandas no cambia con la variación de la malla.

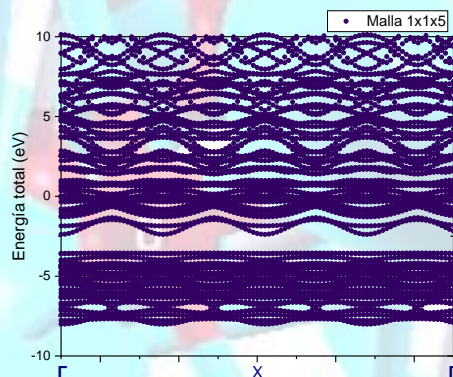
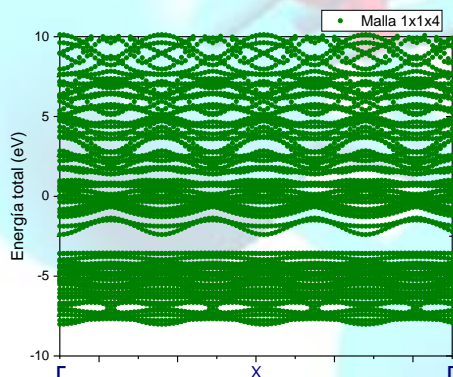
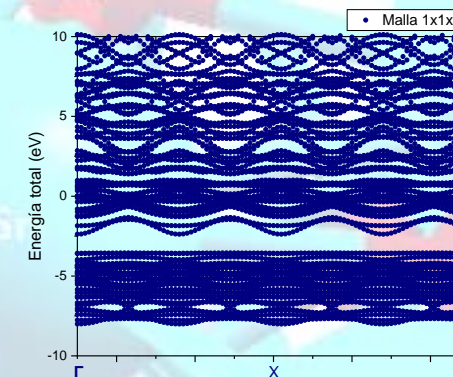
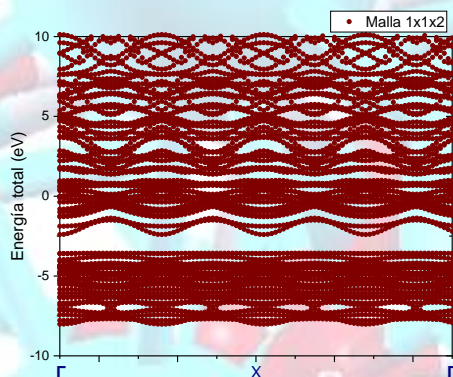


Figura 5.9 Optimización mallas puntos k (1x1x2 - 1x1x5).

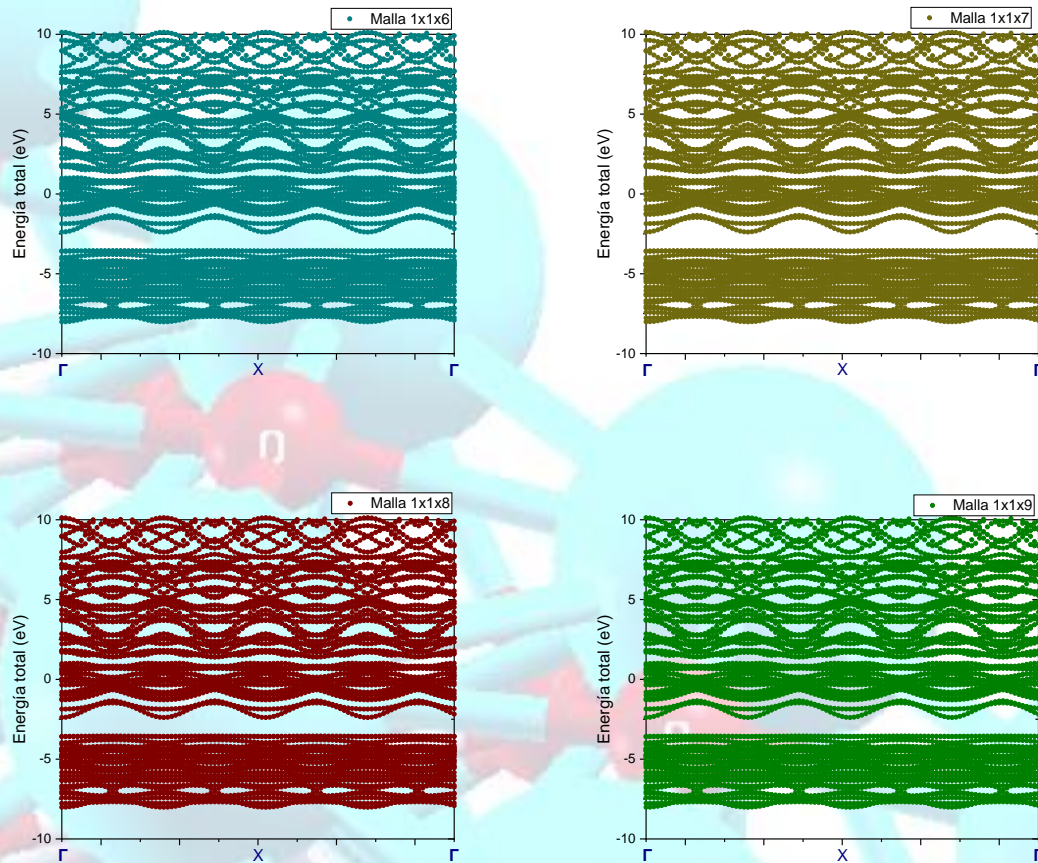


Figura 5.10 Optimización mallas de puntos k (1x1x6 - 1x1x9).

5.7. Optimización parte imaginaria de la función dieléctrica

Para determinar la parte imaginaria de la función dieléctrica se realizó un ajuste de las curvas, a continuación, se muestran las gráficas correspondientes al ajuste efectuado, presentando en el recuadro las mallas ópticas empleadas, donde se denota que los gráficos pasaron de presentar un comportamiento con varios picos absorción a un solo pico donde variando la malla y el valor del broadening no sufre cambios, respecto a los siguientes.

5.7.1. Nanoalambre 001 eje z

A continuación, se muestran 10 gráficas para el eje z del sistema con eje de crecimiento [001] donde se aprecia como pasa de una gráfica con gran cantidad de picos, hasta llegar a donde solo se presenta un pico máximo.

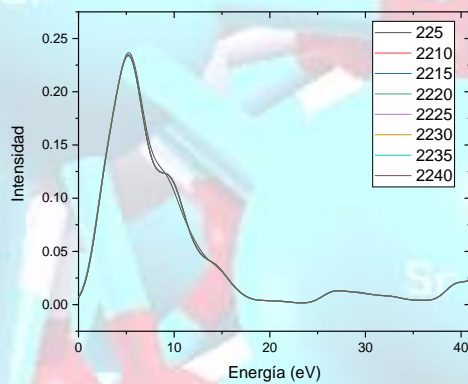
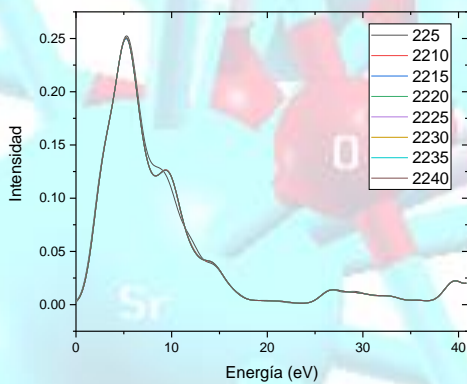
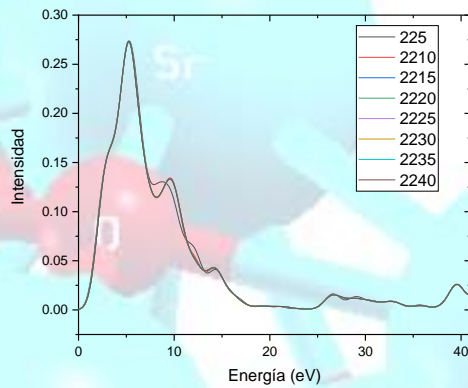
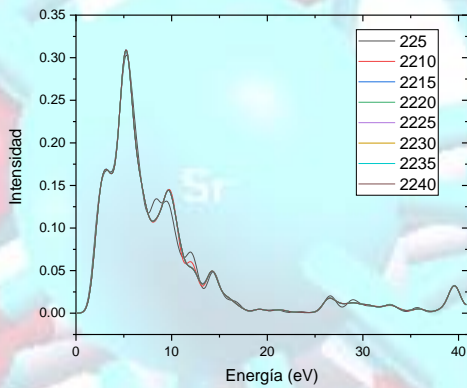
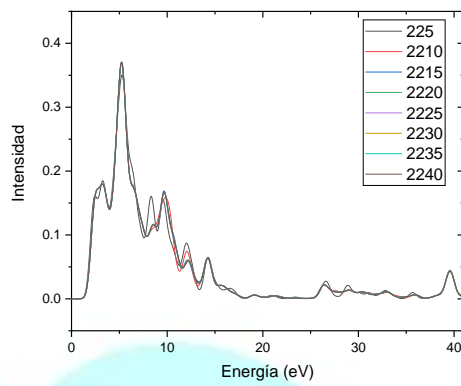
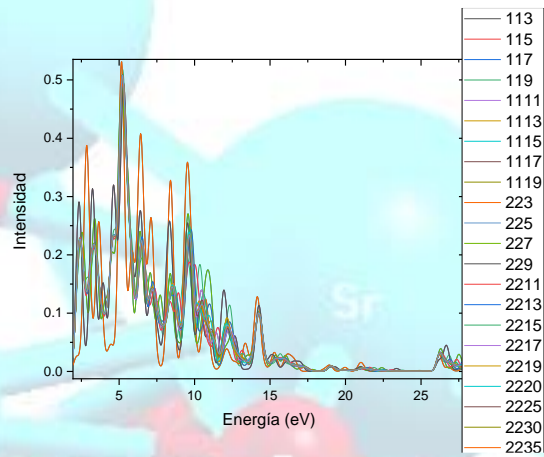


Figura 5.11 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.12).

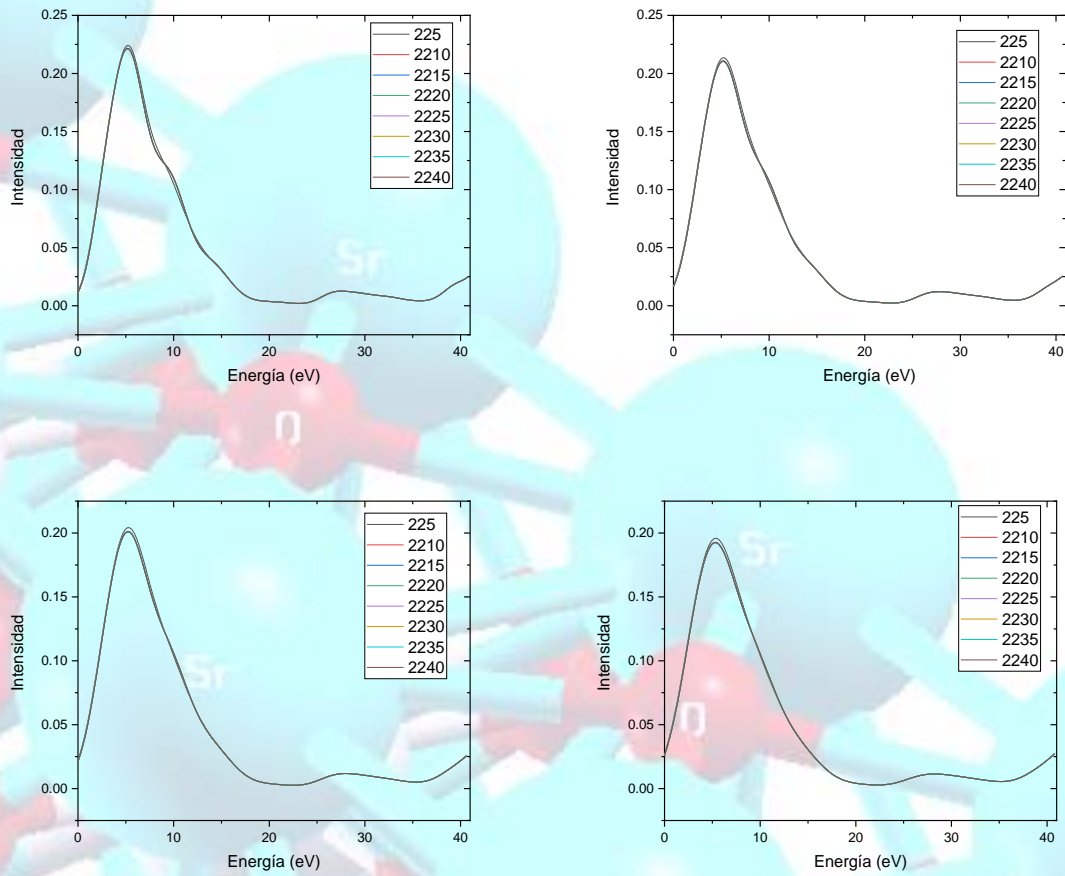


Figura 5.12 Ajuste parte imaginaria de la función dielectrica (Broaden 0.14 - 0.20).

5.7.2. Nanoalambre 001 eje xy

De igual manera se presentan 6 gráficas donde se ajustó en el eje perpendicular al de crecimiento del sistema.

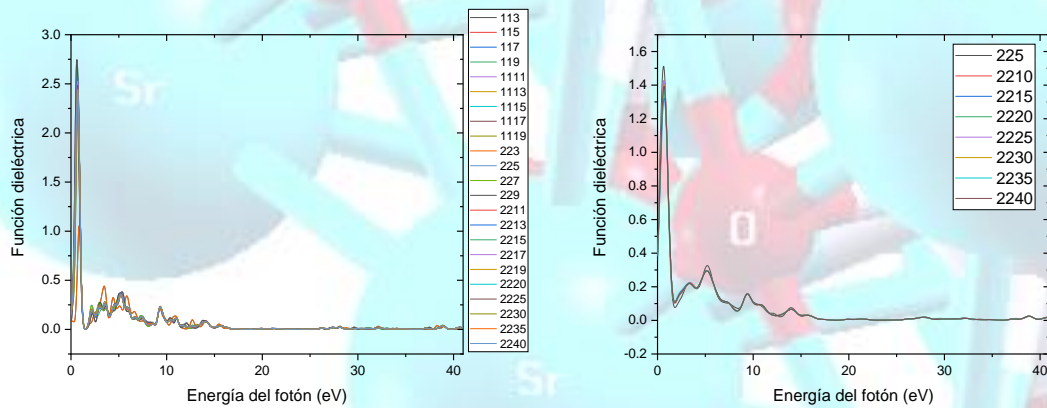


Figura 5.13 Ajuste parte imaginaria de la función dielectrica (Broaden 0.02 - 0.04).

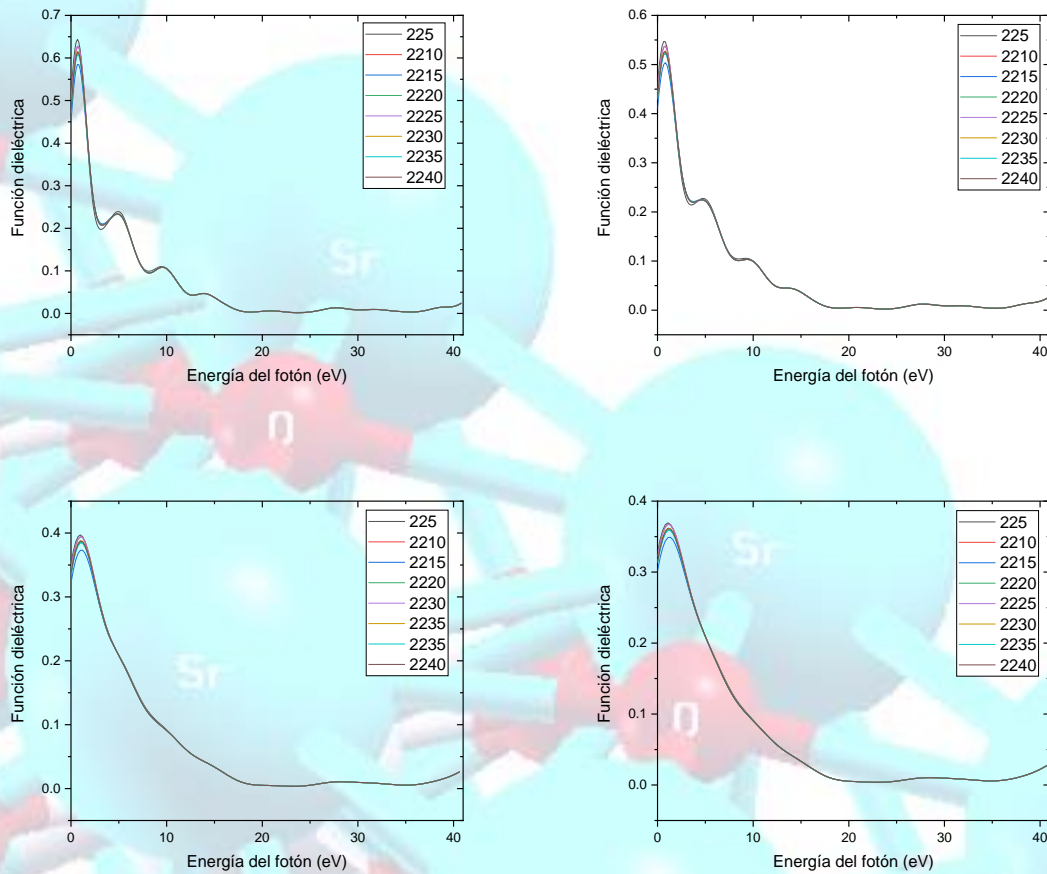


Figura 5.14 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.10 - 0.20).

5.7.3. Nanoalambre 110 eje z

En este apartado se muestran 10 gráficas que correspondientes que se emplearon para el ajuste de la función dieléctrica donde cambia de presentar gran cantidad de picos a la convergencia con solo un pico de absorción, a diferencia del sistema anterior el valor correspondiente a estas gráficas desde su ajuste fue menor en energía.

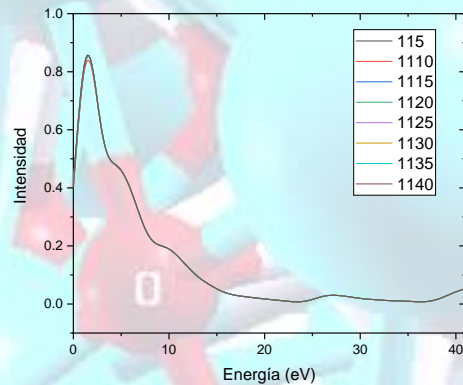
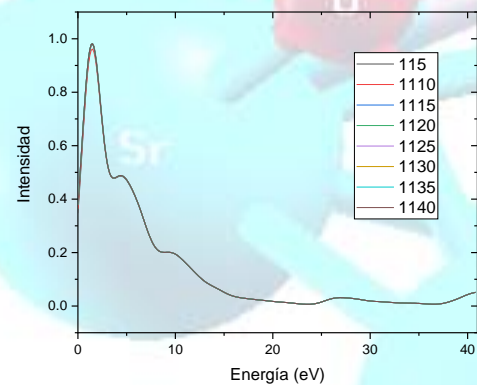
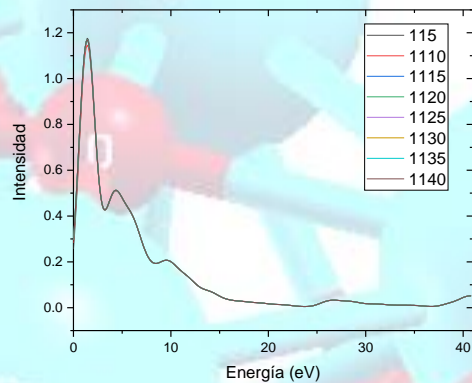
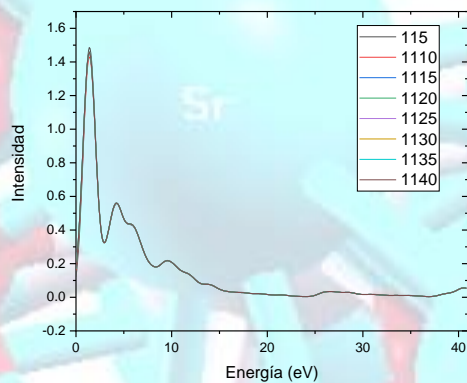
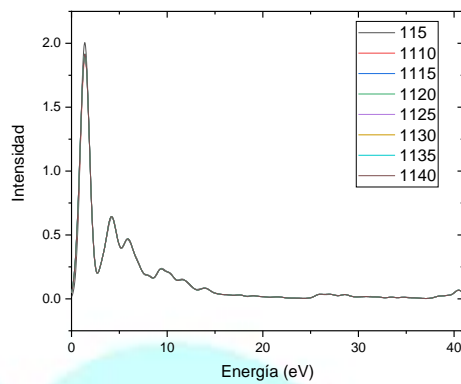
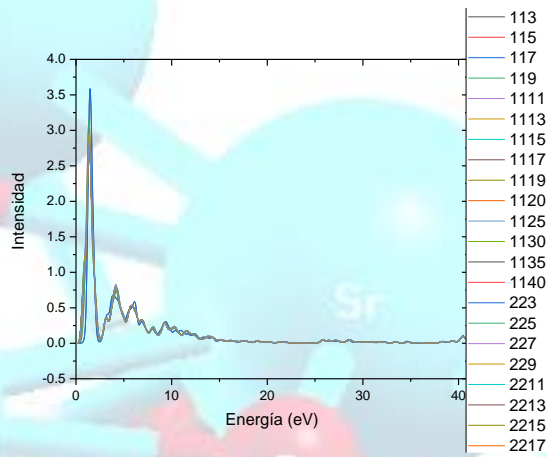


Figura 5.15 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.12).

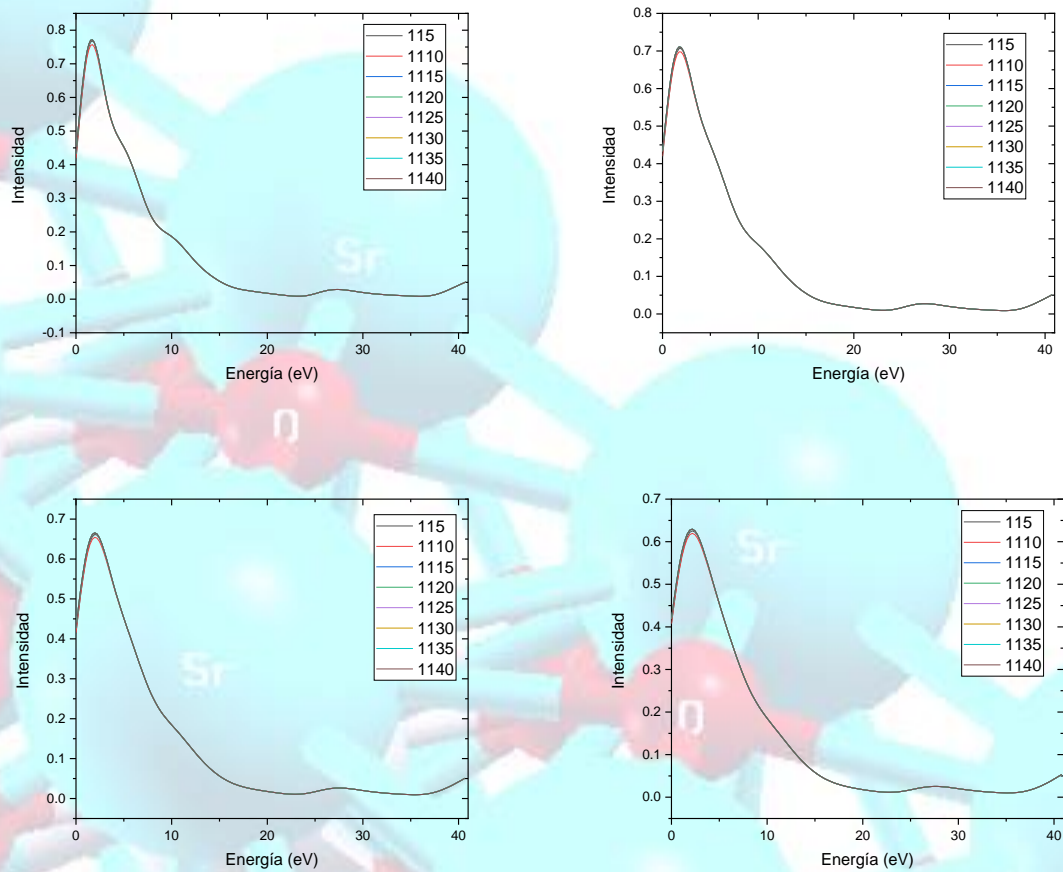


Figura 5.16 Ajuste de la parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.14 - 0.20).

5.7.4. Nanoalambre 110 eje xy

En las gráficas se muestran el ajuste de la función dieléctrica en el eje perpendicular al de crecimiento del sistema [110].

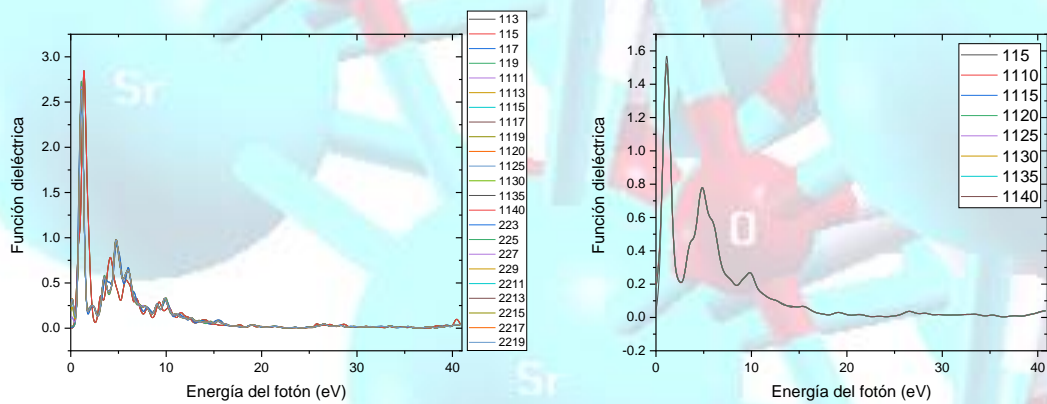


Figura 5.17 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.02 - 0.04).

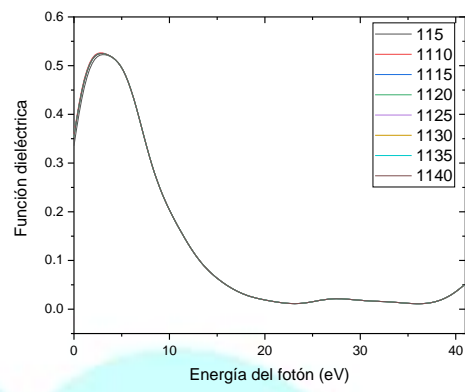
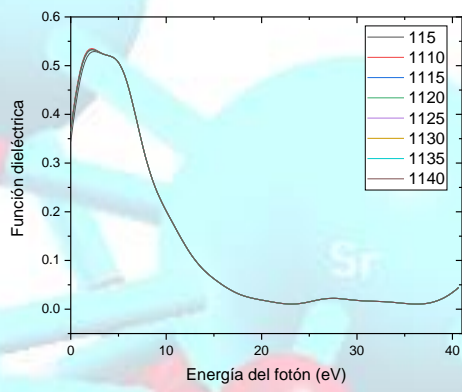
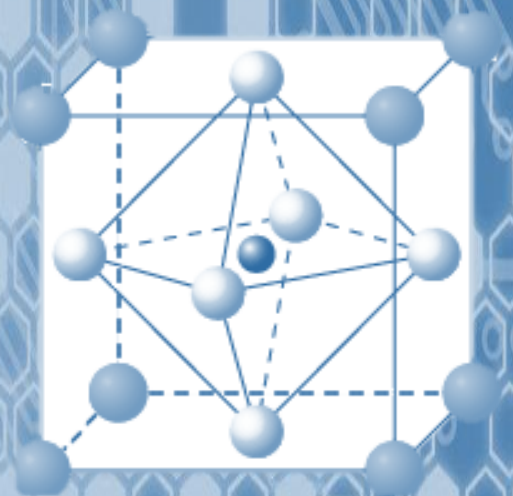
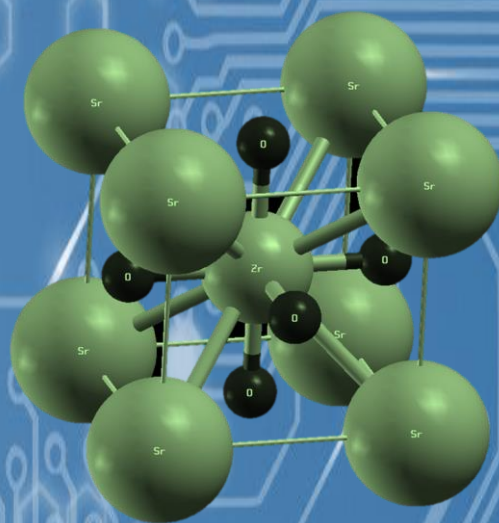


Figura 5.18 Ajuste parte imaginaria de la función dieléctrica (Broaden 0.18 - 0.20).



REFERENCIAS



Referencias

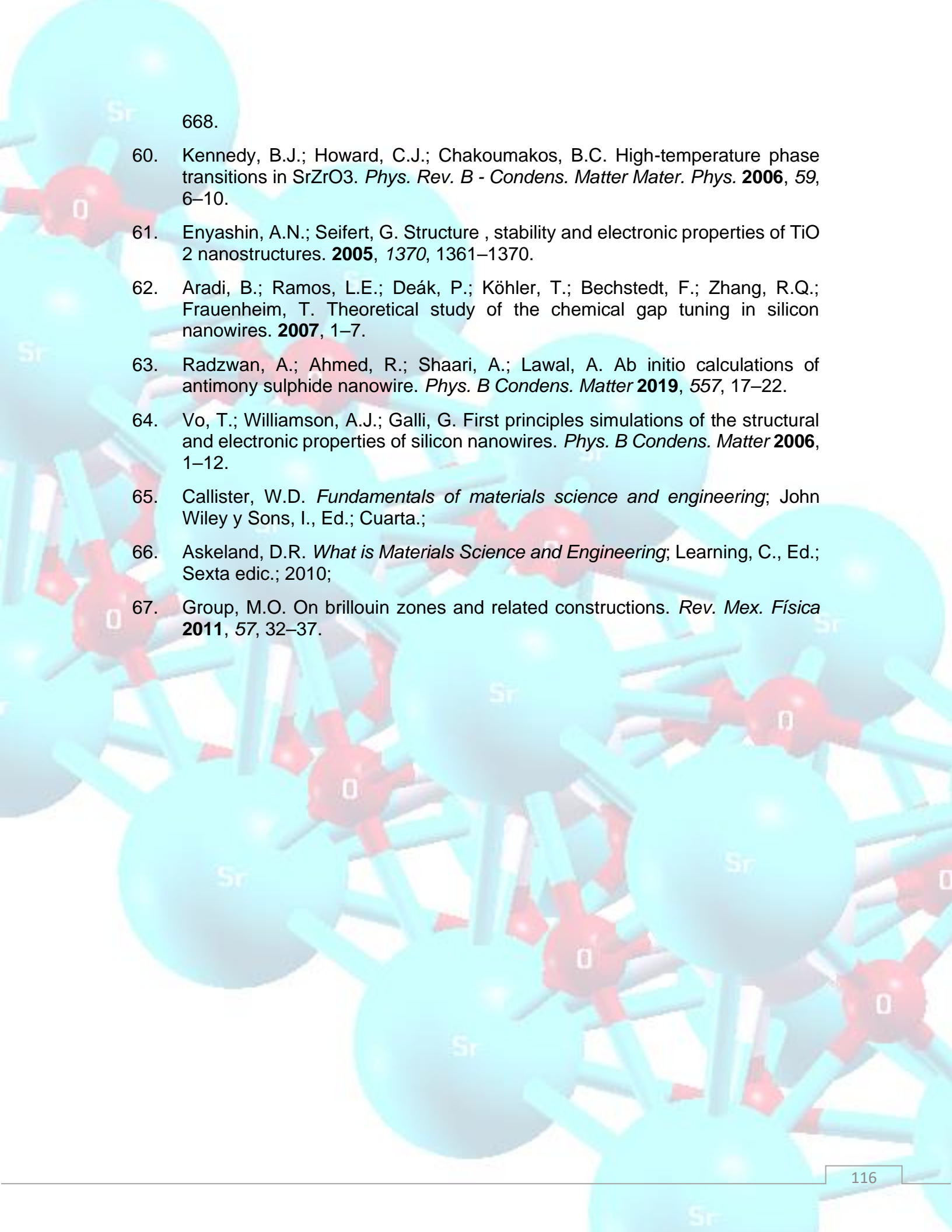
1. Trujillo, V.H.M. *Metamateriales: Introducción a sus propiedades y aplicaciones*, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2009.
2. Carvajal, M.A. Tesis Implementación de la funcional de intercambio exacto con la aproximación de KLI en el Quantum Espresso, Universidad Nacional de Cuyo Argentina, 2017.
3. Attila Szabo, N.S.O. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* 479.
4. Cortés, M.R.S. *Propiedades estructurales y electrónicas del cátodo*, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
5. Martínez Velásquez, N.Y.; Rodríguez Martínez, J.A. Propiedades electrónicas y estructurales del $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$. *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* **2018**, *42*, 26–31.
6. Lin, C.-Y.; Lin, M.-H.; Wu, M.-C.; Lin, C.-H.; Tseng, T.-Y. Improvement of Resistive Switching Characteristics in SrZrO_3 Thin Films With Embedded Cr Layer. *Ieee Electron Device Lett.* **2008**, *29*, 1108–1111.
7. Souptel, D.; Behr, G.; Balbashov, A.M. SrZrO_3 single crystal growth by floating zone technique with radiation heating. *J. Cryst. Growth* **2002**, *236*, 583–588.
8. Yu, T.; Zhu, W.G.; Chen, C.H.; Chen, X.F.; Krishnan, R.G. Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 dielectric thin films for high-k applications. *Phys. B Condens. Matter* **2004**, *348*, 440–445.
9. Évarestov, R.A. Calculations of the Electronic Structure of Crystalline SrZrO_3 in the Framework of the Density-Functional Theory in the LCAO Approximation. *Phys. Solid State* **2005**, *47*, 2248–2256.
10. Terki, R.; Feraoun, H.; Bertrand, G.; Aourag, H. Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO_3 and SrZrO_3 . *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2005**, *242*, 1054–1062.
11. Vali, R. Lattice dynamics of cubic SrZrO_3 . *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 876–879.
12. Longo, Valéria M. Longo, Laécio S. Cavalcante, Maria G. S. Costa, Mário Lúcio Moreira, Alberthmeiry T. de Figueiredo, Juan Andrés, José A. Varela, E.L. First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO_3 and SrTiO_3 perovskites. *Theor Chem Acc* **2009**, *124*, 385–394.
13. Gomez, M.A.; Chunduru, M.; Chigweshe, L.; Fletcher, K.M. The effect of dopant at the Zr site on the proton conduction pathways of SrZrO_3 : An orthorhombic perovskite. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 0–7.
14. Guo, Z.; Sa, B.; Pathak, B.; Zhou, J. ScienceDirect Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO_3 for visible-light photocatalysis. *Int. J.*

Hydrogen Energy **2013**, 39, 2042–2048.

15. Nazir, G.; Ahmad, A.; Khan, M.F.; Tariq, S. Putting DFT to the trial: First principles pressure dependent analysis on optical properties of cubic perovskite SrZrO₃. *Comput. Condens. Matter* **2015**, 4, 32–39.
16. Eglitis, R.I. Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO₃, PbTiO₃, SrZrO₃ and PbZrO₃ (111) surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 358, 556–562.
17. Garz, J.P. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de la perovskita compleja La₂BiMnO₆, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
18. Xu, C.; Lin, D.; Kwok, K.W. Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sci.* **2008**, 10, 934–940.
19. Huang, L.Y.; Lambrecht, W.R.L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 88, 1–12.
20. Wiley, J. *Fundamentals of Materials Science and Engineering An Interactive*; John Wiley y Sons, I., Ed.; Quinta edi.; 2001; ISBN 047139551X.
21. Ctibor, P. After-glow luminescence of SrZrO₃ prepared by plasma spraying. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2018**, 57, 190–194.
22. Muhamad, N.F.; Aina, R.; Osman, M.; Idris, M.S.; Najib, M.; Yasin, M. Physical and electrical properties of SrTiO₃ and SrZrO₃. *EPJ Web Conf.* **2017**, 01052, 2–5.
23. Ma, W.; Mack, D.E.; Vaßen, R.; Stöver, D. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 2630–2635.
24. Celik, G.; Cabuk, S. First-principles study of electronic structure and optical properties of Sr(Ti,Zr)O₃. *Cent. Eur. J. Phys.* **2013**, 11, 387–393.
25. Mete, E.; Shaltaf, R.; Ellialtıođlu Electronic and structural properties of a 4d perovskite: Cubic phase of SrZrO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, 68, 3–6.
26. Shawahni, A.M.; Abu-jafar, M.S.; Jaradat, R.T.; Ouahrani, T. Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of SrTMO₃ (TM = Rh, Zr) Compounds: Insights from FP-LAPW Study. *Materials (Basel)*. **2018**, 3, 1–19.
27. Slonimskaya, E.A.; Belyakov, A. V CERAMICS BASED ON STRONTIUM ZIRCONATE (A REVIEW). **2001**, 58, 54–56.
28. Veselago, V.G. THE ELECTRODYNAMICS OF SUBSTANCES WITH SIMULTANEOUSLY NEGATIVE VALUES OF epsilon AND μ. *Sov. Phys. Uspekhi* **2005**, 10, 509–514.
29. Alitalo, P.; Tretyakov, S. Electromagnetic cloaking with metamaterials. *Mater.*

- Today* **2009**, 12, 22–29.
30. Soukoulis, C.M.; Wegener, M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials. *Nat. Photonics* **2011**, 5, 523–530.
 31. Decoopman, T.; Tayeb, G.; Enoch, S.; Maystre, D.; Gralak, B. Photonic crystal lens: From negative refraction and negative index to negative permittivity and permeability. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 1–4.
 32. Xiao, S.; Drachev, V.P.; Kildishev, A. V.; Ni, X.; Chettiar, U.K.; Yuan, H.K.; Shalaev, V.M. Loss-free and active optical negative-index metamaterials. *Nature* **2010**, 466, 735–738.
 33. Soukoulis, C.M. Left-Handed Materials. *Research* **2003**.
 34. Plum, E.; Zhou, J.; Dong, J.; Fedotov, V.A.; Koschny, T.; Soukoulis, C.M.; Zheludev, N.I. Metamaterial with negative index due to chirality. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 1–6.
 35. Zhang, S.; Fan, W.; Malloy, K.; Brueck, S. Near-infrared double negative metamaterials. *Sci. (New York, NY)* **2002**, 13, 4922–4930.
 36. Hansen, R.C. Negative refraction without negative index. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2008**, 56, 402–404.
 37. Crespi, V.; Rey, M.; Rey, M. Comparative Analysis of Top – Down and Bottom – up Methodologies for Multi – Agent System Design. **2005**, 2–4.
 38. Tseng, A. Electron Beam Lithography in Nanoscale Fabrication : Recent Development. *Res. Gate* **2003**, 26.
 39. Chen, T.; Li, S.; Sun, H.; Experimentation, B. Metamaterials Application in Sensing. *Sensors* **2012**, 12, 2742–2765.
 40. Bigoni, D.; Guenneau, S.; Movchan, A.B.; Brun, M. Elastic metamaterials with inertial locally resonant structures: Application to lensing and localization. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 87, 1–6.
 41. Caloz, C. Perspectives on EM metamaterials Electromagnetic (EM) metamaterials have become a field of intense. *Mater. Today* **2009**, 12, 12–20.
 42. Abdulsalam, G. Research Paper Electromagnetic Radiation Measurements of Selected Cellular Base Station in Sana ' a : Long Term and Mapping Road Measurements Engineering Electromagnetic Radiation Measurements of Selected Cellular Base Station in Sana ' a : Long Term and. *Res. Gate* **2016**, 9.
 43. Essays, P. Reducing Maxwell ' s Equations to Gauss ' s Law. *Res. Gate* **2017**, 19, 14.
 44. González, P.G.-E. *Las ecuaciones de Maxwell*; Creative Commons Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas, 2012;

45. Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y.S.; Dufresne, A.; Danquah, M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol* **2018**, *9*, 1050–1074.
46. Feynman, R. p. *Richard P. Feynman - Física Volumen 3 - Mecánica cuántica-Fondo Educativo Iberoamericano (1971).pdf*; Interamericano, F.E., Ed.; Panamá, 1971;
47. Arteaga-Varela, M. Optimización estructural de la perovskita de zirconato de estroncio: un estudio a primeros principios. **2019**, *7*, 88–92.
48. Vázquez, A.G. Modelación a partir de principios fundamentales de las perovskitas $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 , Centro de investigación en materiales avanzados, 2016.
49. Yamamoto, N. Generalized Bloch theorem and chiral transport phenomena. *Phys. Rev. D - Part. Fields, Gravit. Cosmol.* **2015**, *92*, 1–9.
50. Cristal, D. Estados electrónicos y bandas de energía. Cristal unidimensional. *Lab. Física del Estado Sólido* **2005**, *12*.
51. Perdew, J.P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G.E.; Csonka, G.I. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 062201-2-062201–9.
52. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 20.
53. Kittel, C. *Introducción a la Física del Estado Sólido*; -Editorial Reverté, S.. 1997, Ed.; 3ra Edición.; Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México, 2003;
54. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Theoretical study on the low-lying excited states of the phosphorus monoiodide (PI) including the spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1976**, *13*, 5188–5192.
55. Janotti, A.; Cui, X.Y.; Himmetoglu, B.; Barbara, S.; Stampfl, C. Structural and electronic properties of SrZrO_3 and Sr (Ti, Zr) O_3 alloys. *Phys. Rev.* **2015**, *7*.
56. Gilbert, J.C. VARIABLE-STORAGE QUASI-NEWTON ALGORITHMS. *Math. Program.* **1989**, *45*, 407–435.
57. Smith, A.J.; Welch, A.J.E. Some Mixed Metal Oxides of Perovskite Structure BY. *Acta Cryst* **1960**, *13*, 2–5.
58. Sham, L.J.; Schlüter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. review Lett.* **1983**, *51*, 1888–1891.
59. Hafner, J.; Wolverton, C. Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research. *Mrs Bull.* **2006**, *31*, 659–

- 
- 668.
60. Kennedy, B.J.; Howard, C.J.; Chakoumakos, B.C. High-temperature phase transitions in SrZrO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *59*, 6–10.
61. Enyashin, A.N.; Seifert, G. Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. **2005**, *1370*, 1361–1370.
62. Aradi, B.; Ramos, L.E.; Deák, P.; Köhler, T.; Bechstedt, F.; Zhang, R.Q.; Frauenheim, T. Theoretical study of the chemical gap tuning in silicon nanowires. **2007**, 1–7.
63. Radzwan, A.; Ahmed, R.; Shaari, A.; Lawal, A. Ab initio calculations of antimony sulphide nanowire. *Phys. B Condens. Matter* **2019**, *557*, 17–22.
64. Vo, T.; Williamson, A.J.; Galli, G. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires. *Phys. B Condens. Matter* **2006**, 1–12.
65. Callister, W.D. *Fundamentals of materials science and engineering*; John Wiley y Sons, I., Ed.; Cuarta.;
66. Askeland, D.R. *What is Materials Science and Engineering*; Learning, C., Ed.; Sexta edic.; 2010;
67. Group, M.O. On brillouin zones and related constructions. *Rev. Mex. Física* **2011**, *57*, 32–37.