

Estructura electrónica y origen de la ferroelectricidad en el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, por medio de cálculos de primeros principios

R. Machado, M.G. Stachiotti y R.L. Migoni
*Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario,
 27 de Febrero 210 Bis, 2000 Rosario, Argentina*

A. Huanosta Tera*
*UAM-I, CBI, Depto. de Física,
 Apartado Postal 55-534, 09340 México D.F., México*

Recibido el 4 de agosto de 2004; aceptado el 8 de noviembre de 2004

Utilizando el método de cálculo LAPW, se presentan resultados teóricos respecto a la estructura electrónica y las inestabilidades ferroeléctricas del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se calcularon las coordenadas de equilibrio de los átomos en la red para la fase tetragonal (paraeléctrica). Utilizando el método de fonones congelados se encontró que, en la estructura cristalina considerada, existen dos modos fonónicos inestables con diferentes patrones de desplazamiento. Estos modos explicarían, al menos parcialmente, la fuente primaria de la ferroelectricidad en el compuesto estudiado. También se reporta aquí la estructura de bandas y la densidad de estados electrónica para las bandas de valencia y de conducción del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, lo que nos permitió comprender el origen electrónico de las inestabilidades ferroeléctricas del material.

Descriptores: Método LAPW; inestabilidades ferroeléctricas; Coordenadas de equilibrio; modos fonónicos; estructura de bandas.

Using the full-potential augmented plane-wave method (LAPW-method), theoretical results on the electronic structure and ferroelectric instabilities in the structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ are presented here. The equilibrium coordinates of all the atoms in the tetragonal phase (paraelectric) were calculated. Using the frozen phonon method, it was found that in the considered crystalline structure there are two unstable phonon modes with different displacement patterns, which explain at least partially the primary source for ferroelectricity in the studied compound. Besides, the band structure, the total and site-projected electronic densities of states for the valence and conduction bands of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ are reported, which allowed us to understand the electronic origin of the ferroelectric instabilities.

Keywords: LAPW-method; ferroelectric instabilities; equilibrium coordinates; phonon modes; band structure.

PACS: 77.84.Dy; 77.80.-e

1. Introducción

El modelado de materiales sólidos sencillos, ordenados, se ha venido haciendo desde hace largo tiempo por medio de métodos computacionales. No sucede lo mismo con materiales reales, sistemas complejos, con desviaciones de la estequiometría, impurezas, fronteras de grano, etc., principalmente por el extraordinario volumen de cálculos necesarios para lograr resolver complicadísimas situaciones que involucran los sistemas físicos reales. No obstante, los métodos de cálculo han ido aumentando su eficiencia, alcance y poder para resolver problemas de estabilidad y propiedades electrónicas en el área de los materiales cristalinos. Simulaciones por técnicas de primeros principios, con las que se puede generar el conjunto de datos necesarios para obtener el hamiltoniano de un sistema, con sus parámetros apropiados, son métodos de investigación que se están usando actualmente con grandes ventajas. Hoy en día existen diversos métodos con algoritmos apropiados para incluir en los cálculos un número considerable de átomos, 100 o más, en una celda unitaria. En este trabajo se reportan resultados teóricos referentes a las inestabilidades ferroeléctricas del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT).

La importancia del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ radica en que éste ha sido utilizado, con mucha frecuencia y desde hace décadas, como precursor [1] para la obtención de otros compuestos, muchos de los cuales ya son ampliamente utilizados en aplicaciones

científicas y tecnológicas [2]. Estos compuestos poseen, en general, una polarización espontánea considerable a lo largo del eje cristalográfico a , tienen una temperatura de Curie relativamente elevada ($\sim 300 \sim 700^\circ\text{C}$), pero sobre todo no contienen Pb, el cual es sumamente contaminante. El compuesto está formado por una estructura laminar de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ alternadas con capas de $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$. En realidad, el BIT es considerado como prototipo de una amplia familia de materiales ferroeléctricos que tienen estructura de capas. Una descripción general de esta familia de compuestos (*Aurivillius*) establecería que sus estructuras están formadas por capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y bloques de pseudo-perovskita $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, alternadas en la dirección del eje cristalográfico c , en donde A pueden ser iones como Sm^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} u otros y B puede ser V^{5+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , entre otros, m describe el número de bloques de pseudo-perovskita, formados por unidades octaedrales de BO_6 . En términos cristalográficos, este tipo de estructuras se describe, en la literatura especializada, refiriéndose a la conocida estructura de perovskita ABO_3 . En la Fig. 1 se muestra la estructura del BIT, así como también la de tipo ABO_3 .

El estudio se realizó mediante el cálculo, a partir de primeros principios, del estado fundamental mecanocuántico del sistema de electrones del BIT, para lo cual se utilizó el método LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*), incluyendo funciones base para orbitales locales [3] en la versión

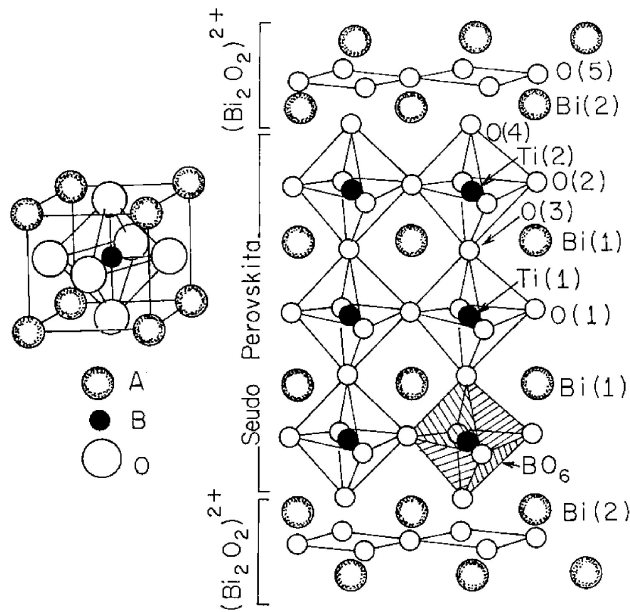


FIGURA 1. Representación esquemática de la estructura del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Aquí se ilustra el apilamiento de las capas alternadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ con capas de pseudo perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$. También se muestra la estructura de perovskita ideal y se indican las posiciones de los átomos utilizados en el cálculo.

de potencial total [4]. El interés de este trabajo es diverso, forma parte de un programa de estudio sistemático [5,6] en materiales de tipo *Aurivillius*. Así, por una parte, se sabe que no existen reportes de modelado numérico que proporcionen información relativa al origen de la transición de fase ni de la naturaleza de la inestabilidad ferroeléctrica del sistema. Además, existe en la literatura una gran cantidad de resultados experimentales de compuestos con base en capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, respecto a los cuales no siempre existe acuerdo en cuanto a las razones por las que sus autores atribuyen tal o cual característica en el comportamiento físico de los materiales derivados. Un conocimiento más profundo de las inestabilidades energéticas de la fase de alta temperatura de esta unidad prototipo podría proporcionar elementos que ayudarán en la comprensión de la compleja fenomenología exhibida por la diversidad de compuestos obtenidos a partir de esta estructura.

Por otra parte, en general, no es posible establecer un patrón para la transformación de fase paraeléctrica \rightarrow ferroeléctrica, de un material ferroeléctrico, que sea común a todas las perovskitas del tipo ABO_3 . Esta dificultad radica en el hecho de que las inestabilidades energéticas de las fases de alta temperatura son, en general, distintas. Las inestabilidades pueden manifestarse en la distorsión y/o rotación de los octaedros de oxígeno, pero también en el desplazamiento de los cationes respecto a sus posiciones ideales. En este contexto, los cálculos de primeros principios representan una ayuda extraordinaria en la comprensión de la fenomenología involucrada.

La estructura del BIT se considera modulada y la estructura padre, de la cual proviene, existe arriba de 675°C

y es tetragonal. Recientemente, por difracción de electrones realizando experimentos *in situ*, se ha corroborado [7] que, en efecto, la fase de alta temperatura posee grupo espacial $I4/mmm$, es tetragonal centrada en el cuerpo, con parámetros de red $a_t = b_t = 0.543\text{nm} \approx \sqrt{2}a_p$, $c_t = 3.28\text{nm}$, donde $a_p = 0.385\text{nm}$ es el parámetro de red de la celda tipo perovskita.

El BIT posee simetría ortorrómbica a temperatura ambiente, con parámetros de red $a = 0.5448\text{nm}$, $b = 0.5411\text{nm}$, $c = 3.283\text{nm}$ [8], es ferroeléctrico y su temperatura de transición ferro-paraeléctrica se ha reportado alrededor de 675°C , la transformación es reversible.

2. El método de cálculo

Como se sabe, el método LAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad electrónica del estado fundamental, la energía total y autovalores (bandas de energía) de un sistema de muchos electrones (como un cristal), mediante la introducción de un conjunto base, adaptado al problema particular. Este es, en esencia, un método como la mayoría de los métodos de bandas de energía, está basado en el método APW (*Augmented Plane-waves*) de J.C. Slater. En el cálculo que se presenta aquí se utiliza el código WIEN97 [9]. Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados con la aproximación de la densidad local, LDA (*Local Density Approximation*), utilizando la parametrización de Perdew y Wang [10].

El método LAPW se implementa, para un sistema cristalino, bajo la siguiente convención: se divide la celda unitaria en esferas atómicas que no se traslapen, centradas en los centros de los átomos, más una región intersticial donde las esferas están embebidas. En la región intersticial se utiliza una expansión en ondas planas, mientras que en las esferas atómicas las funciones base son combinaciones lineales de productos de funciones radiales y armónicos esféricos $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Es decir, las funciones de onda vienen dadas por

$$\phi(\mathbf{r}) = (1/\sqrt{\omega})C_G \exp\{i[(\mathbf{K} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]\}$$

(\mathbf{r} en el intersticio)

$$= \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U'_l(r)]Y_l^m(\theta, \varphi)$$

(\mathbf{r} en las esferas atómicas)

En el intersticio \mathbf{K} es un vector de red recíproca y \mathbf{k} es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin. En la esfera atómica $U_l(\mathbf{r})$ es la solución regular, en el origen, de la ecuación de Schrödinger radial para la energía E_l , y $U'_l(\mathbf{r})$ es su derivada respecto a E_l . La combinación lineal de estas dos funciones linealiza la función radial respecto de la energía. E_l es elegida normalmente en el centro de la banda de carácter l . Los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son funciones de \mathbf{k} y se determinan por el requerimiento de que concuerden correspondientes funciones base de la región intersticial y la esfera atómica. $U_l(\mathbf{r})$ y $U'_l(\mathbf{r})$ se obtienen por integración numéri-

ca de la ecuación de Schrödinger en una malla radial dentro de la esfera atómica. Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham se expanden en términos de las $\phi_n(\mathbf{r})$, siguiendo el método de variación lineal, $\psi_n = \sum_n C_n \phi_n(\mathbf{r})$, donde los coeficientes C_n se determinan por el principio variacional de Rayleigh-Ritz. Mayores detalles respecto al método LAPW pueden encontrarse en la Ref. 4. Solamente agregaremos que, la convergencia del conjunto base, mencionado arriba, se controla por un parámetro de corte, $R_{mt} \mathbf{K}_{max}$, que regula el tamaño del conjunto base para las funciones de onda. Valores típicos del parámetro $R_{mt} \mathbf{K}_{max}$ están en el intervalo (6,9). R_{mt} , radio de *muffin-tin*, es el radio más pequeño de la esfera atómica en la celda unitaria. \mathbf{K}_{max} representa el vector de red recíproca de mayor magnitud.

3. Elección de parámetros y procedimiento de cálculo

Aquí se mencionan los valores de entrada de los parámetros utilizados y las condiciones iniciales para efectuar los cálculos. Se escogieron los estados orbitales locales siguientes: 3s y 3p para el Ti, 6s y 5d para el Bi y 2s para el O. Los radios de las esferas de *muffin-tin* para los átomos involucrados fueron: $R_{mt} = 1.7, 2.3$ y 1.5 (u.a.) para el Ti, Bi y O, respectivamente. Para $R_{mt} \mathbf{K}_{max}$ se eligió el valor 7, lo cual produjo conjuntos base con una convergencia apropiada. La integración en el espacio recíproco se realizó siguiendo la técnica del tetraedro, usando mallas de $5 \times 5 \times 5$, que representa 18 puntos \mathbf{k} en la zona irreducible de Brillouin de la estructura tetragonal.

Se realizaron pruebas de convergencia para mallas \mathbf{k} más densas, o valores de $R_{mt} \mathbf{K}_{max}$ mayores, pero los resultados obtenidos con $R_{mt} \mathbf{K}_{max} = 7$ no fueron afectados sustancialmente. La elección de todos estos parámetros permitió manejar conjuntos base con convergencia apropiada, que consisten de unas 2900 funciones LAPW.

Como se ha mencionado antes, la transición de fase, paraeléctrica \rightarrow ferroeléctrica, ocurre de una estructura tetragonal a una ortorrómbica. Aquí asumiremos que se produce por pequeños desplazamientos atómicos de las posiciones de alta simetría de la estructura prototipo. Los parámetros de red utilizados son: $a = 3.85 \text{ \AA}$ y $c = 32.832 \text{ \AA}$ [11] y la estructura contiene 9 posiciones atómicas no equivalentes. La Fig. 1 proporciona una idea de cómo se localizan las posiciones atómicas de partida. Eligiendo como origen de coordenadas la posición del Ti(1) y tomando en cuenta la simetría del arreglo atómico, los oxígenos O(1) y O(2) estarían en el plano del Ti(1) y del Ti(2), respectivamente. Los O(3) y O(4) ocupan los vértices de los octaedros, en tanto que los O(5) pertenecen a la capa de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.

Para encontrar las inestabilidades ferroeléctricas de la fase paraeléctrica se determinaron las frecuencias fonónicas y las polarizaciones de los modos activos infrarrojos, que incluyen modos ferroeléctricos, a través del cálculo de fuerzas atómicas, resultantes para pequeños desplazamientos ($\sim 0.01 \text{ \AA}$) de acuerdo con la simetría del modo. De la fuerza

resultante, en función del desplazamiento se construyó y diagonalizó la correspondiente matriz dinámica. Una vez que se obtuvo el conjunto de autovectores en el punto Γ , la energía total del sistema se evaluó en función del patrón de desplazamientos de los modos inestables, es decir, modos con frecuencias imaginarias.

4. Resultados y discusión

La optimización de los parámetros de red se hizo por minimización de la energía total y de las fuerzas de Hellman-Feynman, con la finalidad de encontrar las condiciones que permitan que las posiciones atómicas internas relajen hacia estados de mínima energía. Las posiciones de equilibrio de los átomos fueron encontradas utilizando el método dinámico de Newton amortiguado.

Las fuerzas finales, en el equilibrio, para cada uno de los átomos, fueron inferiores a 1 mRy/au . Bajo estas condiciones, las coordenadas internas de las posiciones atómicas de equilibrio, en la fase tetragonal, se muestran en la Tabla I. Las coordenadas están dadas en unidades de las constantes de red.

Enseguida se muestran las características resultantes para la estructura de bandas del BIT, en las direcciones de alta simetría (X, Γ , M, S, R, Z), en la primera zona de Brillouin. En la gráfica de la Fig. 2, que corresponde a la estructura de bandas para la geometría optimizada, se observa la presencia de dos bandas, centradas alrededor de -10 eV ., derivadas de orbitales 6s, de los átomos de Bi situados en las capas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Estas bandas están acompañadas por otras dos bandas, de baja dispersión, provenientes de orbitales 6s de átomos de Bi ubicados en el sitio A de la seudo perovskita, como el (Bi(1)) en la Fig. 1. Además, en la misma Fig. 2, se observan otras 36 bandas de valencia principalmente deriva-

TABLA I. Coordenadas de las posiciones atómicas de equilibrio. Los valores de las coordenadas se expresan en unidades de las constantes de red.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$			
Átomo	x	y	z
Ti(1)	0.0	0.0	0.0
Ti(2)	0.0	0.0	± 0.12586
Bi(1)	0.5	0.5	± 0.06622
Bi(2)	0.5	0.5	± 0.21195
O(1)	0.0	0.5	0.0
	0.5	0.0	0.0
O(2)	0.0	0.5	± 0.114095
	0.5	0.0	± 0.114095
O(3)	0.0	0.0	± 0.05925
O(4)	0.0	0.0	± 0.18023
O(5)	0.0	0.5	0.25
	0.5	0.0	0.25

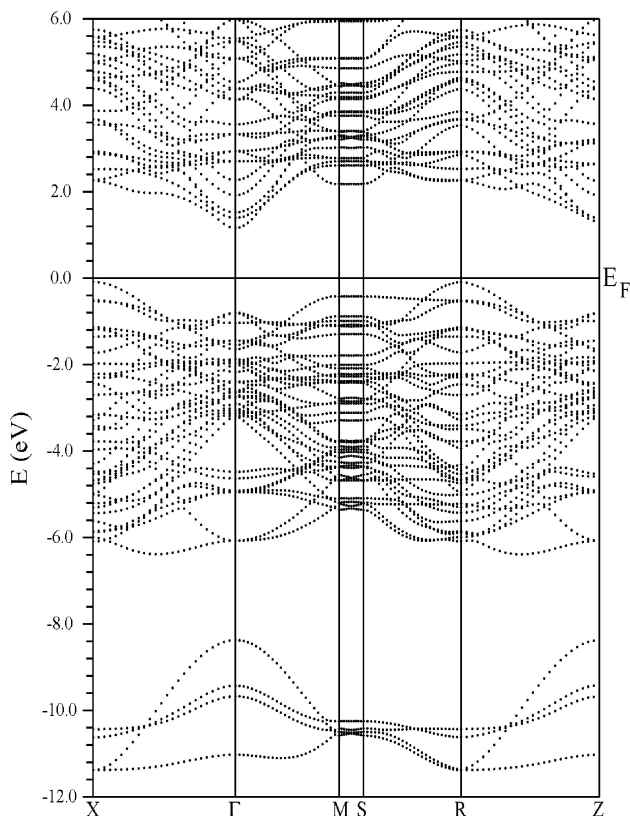


FIGURA 2. Estructura de bandas para la geometría optimizada, a lo largo de varias líneas de alta simetría en la zona irreducible de Brillouin.

das de los orbitales 2p del oxígeno. Las bandas de conducción tienen su origen, principalmente, en los orbitales 3d y 6p de los átomos de Ti y de Bi, respectivamente.

La banda prohibida fundamental es indirecta en el BIT, puesto que el mínimo de la banda de conducción está localizado en el punto Γ de la zona de Brillouin, mientras que el máximo de la banda de valencia se ubica en un borde de zona. Como puede apreciarse en la Fig. 2, el valor obtenido de la banda prohibida en el BIT es 1.2 eV. Debemos notar sin embargo que los cálculos LDA en semiconductores subestiman sistemáticamente el ancho de la banda prohibida

En la Fig. 3 se observa la densidad de estados total y parcial, átomo por átomo, para la fase tetragonal del BIT. En esta gráfica, proyectada en las diferentes especies atómicas, se presenta el cálculo resultante en el intervalo de energías de -12 a 6 eV., en donde se toman en cuenta bandas de valencia y de conducción. Esta representación parcial de la densidad de estados pone en evidencia la importante influencia de los orbitales 2p del O, en las bandas de conducción, los cuales aumentan conforme la energía crece, a partir del cero en el mínimo de la banda de conducción. Por otro lado, hay también fuertes contribuciones a las bandas de valencia provenientes del Ti y del Bi.

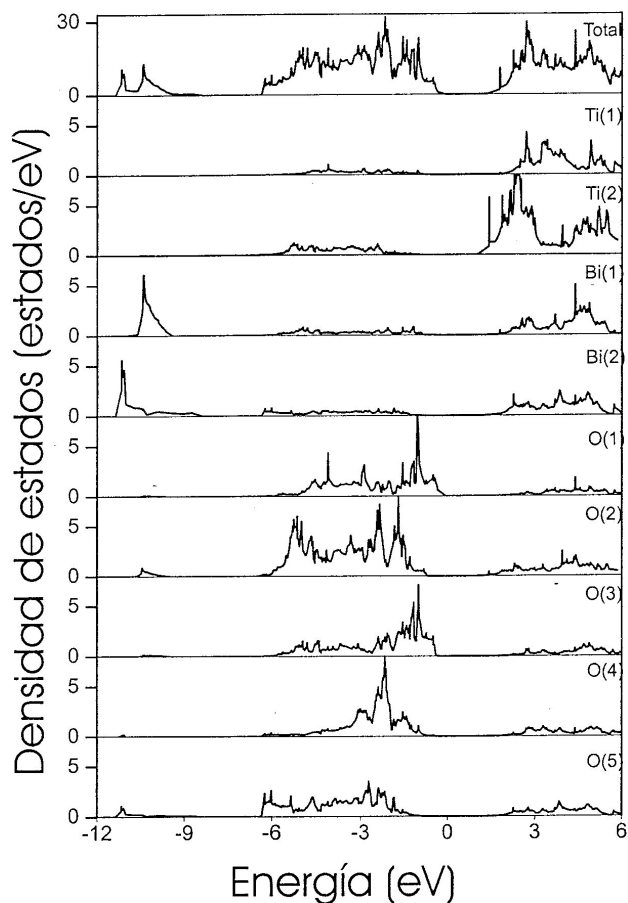


FIGURA 3. Gráfica de densidad de estados electrónicos para las bandas de valencia y de conducción del BIT.

Una diferencia importante entre $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) y BIT es el grado de hibridación del catión ubicado en el sitio A del bloque de pseudo-perovskita con los oxígenos que lo rodean. Mientras que la hibridación entre los orbitales del Sr y del O es muy pequeña en el SBT [5], la covalencia entre los iones Bi(1) y O es importante en el BIT. En la Fig. 4 se muestra la distribución de los estados (s y p) del Bi(1) en las bandas de valencia y conducción.

Finalmente mostramos en Fig. 5 un mapa de la densidad de carga de valencia del material en dos planos de alta simetría donde se puede visualizar la covalencia entre los iones Bi y Ti con los O.

Con el objeto de determinar las inestabilidades ferroeléctricas de la fase tetragonal del BIT, se presentan en la Tabla II resultados del cálculo de frecuencias fonónicas y de los vectores de desplazamiento correspondientes.

Cada uno de los vectores de desplazamiento se obtuvo del autovector apropiado, dividiendo cada componente por la raíz cuadrada de la masa atómica correspondiente y normalizando a la unidad. Los resultados corresponden al cálculo de inestabilidades en la dirección [110] de la estructura paraeléctrica tetragonal. Los valores en la Tabla II fueron calculados a través de la determinación de las frecuencias fonónicas y autovectores de los modos infrarrojos (E_u) los cuales están polarizados perpendicularmente al eje c . Existen dos modos

TABLA II. Valores de las frecuencias fonónicas y de los vectores de desplazamiento correspondientes, de los modos E_u , en el BIT.

w (cm^{-1})	550	386	222	164	142	110	109	68	i48	i145
	Desplazamientos									
Ti(1)	0.065	-0.010	-0.002	0.040	-0.108	-0.674	0.314	0.154	-0.101	0.047
Ti(2)	0.000	0.060	0.024	-0.093	-0.354	-0.080	-0.233	-0.118	-0.165	-0.024
Bi(1)	0.003	0.005	0.001	-0.012	0.043	0.085	-0.009	0.102	-0.118	0.098
Bi(2)	0.000	0.001	-0.038	0.001	0.005	0.006	0.015	-0.061	0.243	0.004
O(1x)	-0.915	0.046	0.008	-0.094	-0.043	0.007	0.173	0.202	-0.064	-0.342
O(1y)	0.324	-0.034	-0.011	0.163	-0.487	0.553	0.357	0.458	0.039	-0.634
O(2x)	-0.006	-0.652	-0.013	0.044	0.096	-0.102	-0.188	-0.049	-0.159	-0.158
O(2y)	-0.001	0.217	-0.021	0.504	0.236	-0.203	-0.366	0.063	-0.093	-0.224
O(3)	0.164	0.144	0.033	-0.439	0.419	-0.152	-0.067	-0.006	-0.134	-0.387
O(4)	0.000	0.047	-0.243	0.121	0.065	0.163	0.345	-0.528	-0.583	-0.064
O(5)	0.000	-0.003	0.661	0.097	0.049	0.072	0.155	-0.224	-0.010	-0.013

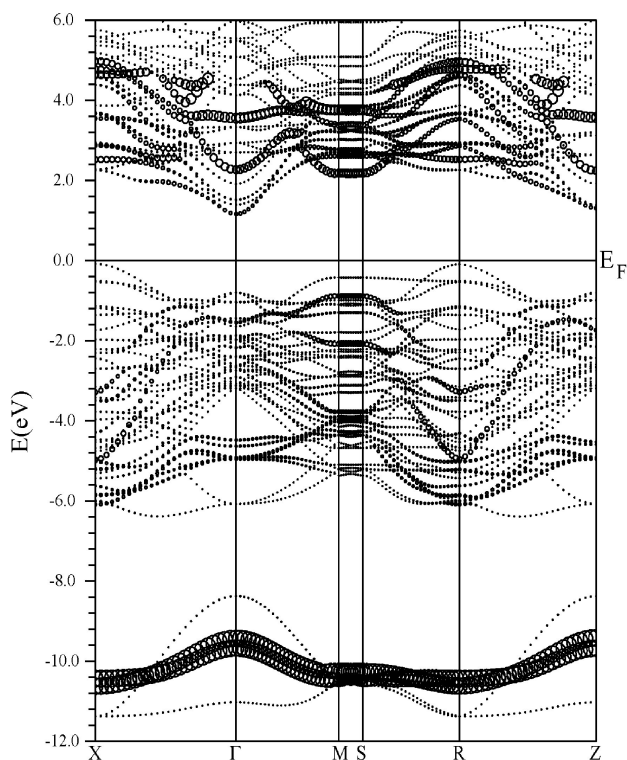


FIGURA 4. Estructura de bandas a lo largo de varias líneas de alta simetría en la zona irreducible de Brillouin donde el peso atómico del Bi(1) en cada estado de banda es caracterizado por el tamaño del círculo.

inestables, $\omega=i48 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega=i145 \text{ cm}^{-1}$, susceptibles de análisis. El primero de ellos indica que el plano $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ se desplaza con respecto a los átomos que pertenecen al bloque de pseudo-perovskita .

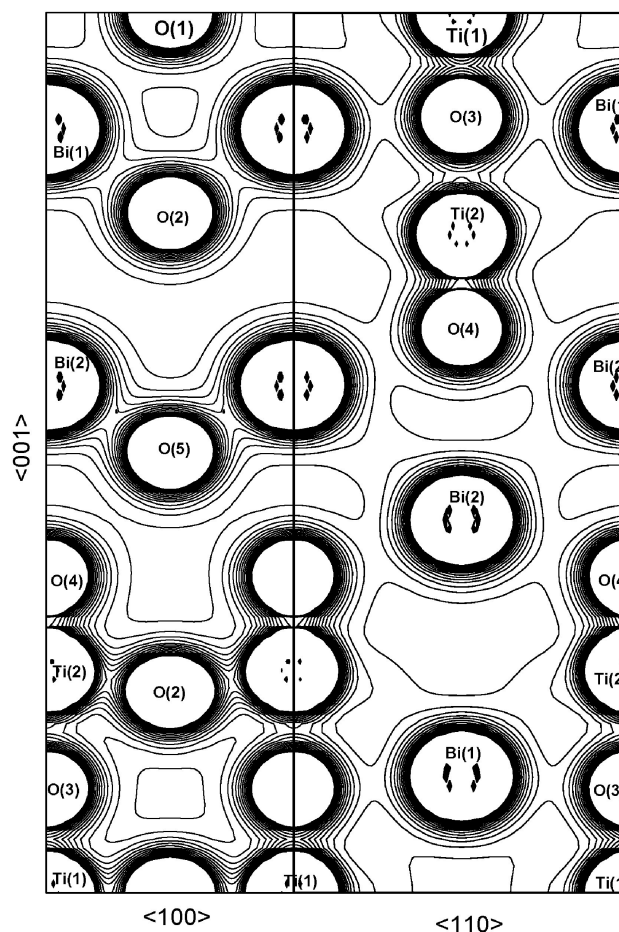
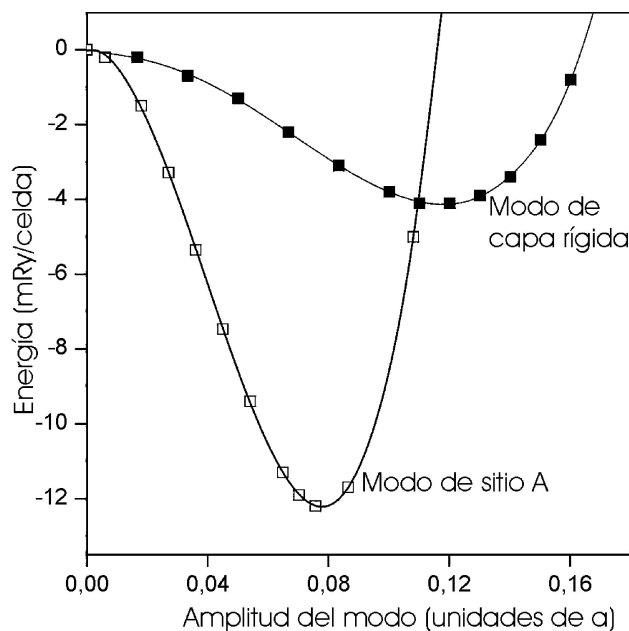


FIGURA 5. Densidad de carga de valencia en los planos (100) y (110) del BIT. El rango de valores de la densidad graficada va de 0 a 0.2 electrones/Bhor³ con un intervalo de 0.013 electrones/Bhor³.

Esta inestabilidad ya ha sido discutida para el $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [5], el cual posee una estructura de capas seme-

TABLA III. Valores de las frecuencias fonónicas y de los vectores de desplazamiento para el modo A_{2u} , polarizados en la dirección c de la estructura tetragonal.

ω (cm^{-1})	Desplazamientos								
	Ti(1)	Ti(2)	Bi(1)	Bi(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
750	0.123	-0.187	0.010	0.005	-0.073	0.018	-0.280	0.601	-0.106
578	-0.195	-0.048	-0.011	0.032	0.032	-0.074	0.506	0.184	-0.419
480	-0.069	0.052	0.014	-0.035	-0.038	-0.313	0.193	0.253	0.441
433	0.225	-0.114	-0.014	-0.008	-0.504	0.171	0.342	-0.053	0.170
322	0.368	0.248	-0.002	0.001	-0.286	-0.270	-0.084	-0.004	-0.369
193	0.315	-0.317	0.054	0.021	0.304	-0.269	0.086	-0.318	-0.026
114	0.367	0.091	-0.216	0.056	0.494	0.095	0.207	0.194	0.179
34	0.256	0.105	0.104	-0.246	0.397	0.229	0.278	0.165	-0.135


 FIGURA 6. Curvas de energía total para los dos modos, E_μ , identificados como inestables en la estructura tetragonal, en función del desplazamiento.

jante al BIT, aunque con $m=2$, en cuyo caso la polarización fue descrita como un desplazamiento del bloque TaO_6 relativo al plano BiO , más una contribución proveniente del movimiento de átomos de Ta en relación con los oxígenos que le rodean (etiquetamos este modo como “modo de capa rígida”). El segundo caso involucra, principalmente, movimientos de los iones de Bi, localizados en los sitios A de la pseudo perovskita, respecto al conjunto TiO_6 (etiquetamos este modo como “modo de sitio A”). La estructura electrónica del BIT es responsable de este comportamiento. La hibridación entre los iones de Bi, en el sitio A, y los átomos de oxígeno que lo rodean, favorece que los átomos de Bi se desplacen con respecto a los octaedros conectados por las esquinas.

Para determinar los pozos de energía correspondientes a las distintas inestabilidades, se realizaron cálculos de energía

total con el automodo correspondiente, para diferentes amplitudes del modo. Los resultados se muestran en la Fig. 6.

El cálculo fue realizado en la dirección cristalográfica [110]. En este tipo de gráficas la magnitud de las inestabilidades ferroeléctricas se manifiestan por la profundidad que alcanza el mínimo en la curva y por el valor de su frecuencia imaginaria. Observando la Fig. 6 es evidente que el modo del sitio A debe ser el que determina la transición ferroeléctrica del BIT, puesto que con $\omega=i145 \text{ cm}^{-1}$ y una ganancia en energía de $\approx 13 \text{ mRy/celda}$, resulta favorecido frente al modo de la capa rígida, con $\omega=i48 \text{ cm}^{-1}$ y una ganancia en energía de $\approx 4 \text{ mRy/celda}$. No se debe descartar la posibilidad de que la transición de fase sea provocada por un acoplamiento anarmónico de los dos modos inestables.

Para redondear la investigación respecto a las inestabilidades ferroeléctricas del sistema, también se obtuvieron las frecuencias fonónicas y los autovectores de los modos infrarrojos A_{2u} , los cuales están polarizados en dirección paralela al eje tetragonal c . En la Tabla III se muestran las frecuencias fonónicas y los vectores de desplazamiento correspondientes. Es claro que los resultados de este último ejercicio ponen de manifiesto que los modos A_{2u} son estables, no existen modos con valores imaginarios de ω .

En un trabajo de Rae y colaboradores [11] la estructura del BIT fue refinada utilizando información de difracción de rayos-X y de electrones. Aparte de usar una técnica de refinamiento estándar, los autores utilizaron, como aproximación, una estructura modulada, manteniendo la simetría $B2ab$ y un parámetro de gemelación (maclado). Los autores consideraron los cambios en la distorsión de la red en dos formas: imponiendo cambios en las coordenadas fraccionales de la celda unitaria y sin cambios en esos parámetros. Aunque en el presente estudio no se incluyeron rotaciones de los octaedros TiO_6 , los resultados alcanzados aquí son perfectamente compatibles con los reportados por Rae y colaboradores. Sin embargo, una diferencia por señalar es que si bien la polarización en el BIT está principalmente orientada en el eje a ($P \approx 50 \mu\text{C/cm}^2$) una pequeña componente de polarización a lo largo del eje c ($P \approx 4 \mu\text{C/cm}^2$) fue reportada en monocris-

tales [12] y películas delgadas [13]. En este sentido vale la pena señalar que, el valor de $\omega=34 \text{ cm}^{-1}$, relativamente pequeño, observado en la Tabla III, podría estar enmascarando una pequeña inestabilidad en la dirección c . Que su presencia no se manifieste como valor imaginario de ω podría ser atribuido a errores implícitos en el proceso de cálculo LDA.

5. Conclusiones

Mediante cálculos de primeros principios se obtuvieron las coordenadas de equilibrio de los átomos del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) en la fase tetragonal de alta temperatura. Se determinó la estructura electrónica y el origen de las inestabilidades ferroeléctricas en el BIT mediante el cálculo de los modos de vibración infrarrojos en el centro de la primera zona de Brillouin. Además de la importante hibridación entre los estados d del metal de transición y los estados $2p$ del O, común a todas las perovskitas ferroeléctricas, existe una fuerte hibridación entre el ion de Bi ubicado en el sitio A de la pseudo perovskita y los oxígenos que le rodean. La presencia del enlace covalente entre estos átomos se ha

considerado como fundamental en la estabilización de la estructura ferroeléctrica. Más aún, este último hecho marca una diferencia respecto al origen primario de la ferroelectricidad en las estructuras de perovskita, tipo ABO_3 . De los cálculos realizados, concluimos que existen dos modos por medio de los cuales la fase de alta temperatura puede inestabilizarse y polarizarse espontáneamente. El primero involucra movimientos de los planos Bi_2O_2 relativos a los bloques de pseudo perovskita. En el otro, los iones de Bi que están en los sitios A de la pseudo perovskita se desplazan ligeramente respecto a los octaedros TiO_6 . Como conclusión, se considera que este último modo es el que determina la transición de fase paraeléctrica→ferroeléctrica en el BIT.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo técnico del Fís. Raúl Reyes. Este trabajo fue apoyado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y por CONICET (Argentina). M.G.S. agradece el apoyo del CIUNR.

*. De estancia sabática del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, México D.F., 04510, México. Autor a quien se debe enviar la correspondencia e-mail: huanosta@servidor.unam.mx

1. E.C. Subarao, *Phys. Review* **122** (1961) 804.
2. J.K. Lee, C.J. Kim, I.S. Lee y Y.S. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1857.
3. D.J. Sing, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
4. D.J. Sing, *Planewaves Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Press, Boston, 1994).
5. M.G. Stachiotti, C.O. Rodríguez, C. Ambrosch-Draxl y N.E. Christensen, *Phys Rev. B* **61** (2002) 14434.
6. R. Machado, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni y A. Huanosta Tera (enviado para publicación a *Phys. Rev. B*).

7. L. Néstor, G. Van Tendeloo y S. Amelinckx, *Phase Transitions* **59** (1996) 135.
8. Xiaofeng Du y I-Wie Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3253.
9. P. Blaha, K. Schwarz y J. Luitz, WIEN97, "A full potencial linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties", Karlheinz Schwarz (Techn. Universitat Wien, Austria 1999) ISBN 3-9501031-0-4.
10. J.P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 244.
11. A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers y A.C. Willis, *Acta Cryst. B* **46** (1990) 474.
12. H. Irie, M. Miyayama y T. Kudo, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4089.
13. T. Watanabe, A. Saiki, K. Saito y H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2001) 3934.