








## Estudio teórico fundamental comparativo de perovskitas: $\text{NaNbO}_3$ y $\text{SrTiO}_3$ Comparative fundamental theoretical study of perovskites: $\text{NaNbO}_3$ and $\text{SrTiO}_3$

B. Pedroza-Rojas <sup>a</sup>, B. J. Lorenzano-Hernández <sup>a</sup>, A. J. Herrera-Carbajal <sup>b</sup>, M. Arteaga-Varela <sup>b</sup>, M. A. Camacho-González <sup>a</sup>, M. I. Reyes-Valderrama <sup>b</sup>, V. Rodríguez-Lugo <sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Carretera Federal México – Pachuca, Km. 37.5, Predio Sierra Hermosa, Universidad Tecnológica de Tecámac, C.P. 55740, Tecámac, Estado de México, México.  
<sup>b</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México.

### Resumen

En el presente estudio teórico *ab initio* comparativo se utiliza el código SIESTA®, mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para comprender las propiedades estructurales y electrónicas de la fase cúbica en el equilibrio de la geometría de dos perovskitas complejas:  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ . Se emplean dos pseudopotenciales base: Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) por los autores Perdew-Burke-Ernzerhof, y Aproximación de Densidad Local (LDA) por Ceperley-Alder. Los parámetros de red obtenidos para el  $\text{NaNbO}_3$  son  $a_0 = 3.900$  y  $4.040$  Å con una precisión del 98.86 y 97.6%. Para el  $\text{SrTiO}_3$  se obtuvieron parámetros de red de  $a_0 = 3.969$  y  $3.811$  Å con una precisión de 92.8 y 97.6% respectivamente de cada pseudopotencial. Se demuestra que el comportamiento de ambas estructuras de bandas tiene una transición electrónica indirecta particular con spin no polarizado, con un ancho de banda prohibida de  $\sim 1.28$  eV para el  $\text{NaNbO}_3$  y  $\sim 2.0$  eV para el  $\text{SrTiO}_3$  con el potencial de intercambio-correlación LDA y una estructura de bandas argumentativa de la fiable aplicación de estos materiales en fase cúbica para dispositivos opto-electrónicos.

### Palabras Clave:

SIESTA, DFT, perovskitas,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ . GGA, LDA, estructura de bandas, densidad de estados.

### Abstract

In this comparative *ab initio* theoretical study, the SIESTA® code is used, through the Density Functional Theory (DFT) to understand the structural and electronic properties of the cubic phase in the equilibrium of the geometry of two complex perovskites:  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ . Two base pseudopotentials are used: Generalized Gradient Approximation (GGA) by the authors Perdew-Burke-Ernzerhof, and Local Density Approximation (LDA) by Ceperley-Alder. The network parameters obtained for  $\text{NaNbO}_3$  are  $a_0 = 3.900$  and  $4.040$  Å with a precision of 98.86 and 97.6%. For  $\text{SrTiO}_3$ , network parameters of  $a_0 = 3.969$  and  $3.811$  Å were obtained with a precision of 92.8 and 97.6% respectively for each pseudopotential. It is shown that the behavior of both band structures has a particular indirect electronic transition with non-polarized spin, with a bandwidth of  $\sim 1.28$  eV for  $\text{NaNbO}_3$  and  $\sim 2.0$  eV for  $\text{SrTiO}_3$  with the exchange-correlation potential LDA and an argumentative band structure for the reliable application of these materials in cubic phase for opto-electronic devices.

### Keywords:

SIESTA, DFT, perovskites,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ . GGA, LDA, band structures, density of states.

## 1. Introducción

En la actualidad, debido a la constante demanda de tecnología por parte de la sociedad ha aumentado el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas y ópticas (Basov et al., 2017). Lo anterior ha dado

pie a la generación de diversas rutas para estudiar a los materiales, una de las cuales ha sido mediante la utilización de la ecuación de Schrödinger (Bartolotti & Flurchick, 2007) con aproximaciones físico-matemáticas sustentadas en el Principio de Heisenberg por Hartree-Fock (HF), Born-Oppenheimer (BO), entre muchas otras, con el fin de reducir costos en el estudio de materiales

\*Autor para la correspondencia: [ventura.rl65@gmail.com](mailto:ventura.rl65@gmail.com)

Correo electrónico: [brandonrpe@gmail.com](mailto:brandonrpe@gmail.com) (Brandon Pedroza-Rojas), [brayanjlhz2@gmail.com](mailto:brayanjlhz2@gmail.com) (Brayan Javier Lorenzano-Hernández), [alejandro\\_herrera@uaeh.edu.mx](mailto:alejandro_herrera@uaeh.edu.mx) (Alejandro de Jesús Herrera-Carbajal), [miguelnano1@gmail.com](mailto:miguelnano1@gmail.com) (Miguel Arteaga-Varela), [ibqmony@gmail.com](mailto:ibqmony@gmail.com) (Mónica Araceli Camacho-González), [isareyv@hotmail.com](mailto:isareyv@hotmail.com) (María Isabel Reyes-Valderrama), [ventura.rl65@gmail.com](mailto:ventura.rl65@gmail.com) (Ventura Rodríguez-Lugo)

sintéticos y nuevos (Meza et al., 2019). Una de las que actualmente ha contribuido a modelar y simular aproximando con gran precisión a la experimentación es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Bowler, 2018). Esta teoría que nace a partir de las aproximaciones de Kohn-Sham empleando estados propios y pseudofunciones de onda en una densidad de electrones ha permitido el estudio de materiales para invisibilidad acústica, óptica y de ondas espectrales (Kohn, Becke y Parr, 1996) reduciendo el estudio en tan sólo tres coordenadas (x,y,z).

El modelado y simulado de materiales que nace a partir de estas aproximaciones se divide en diversos tipos, dentro de los que destacan la dinámica molecular y los métodos *ab initio*. Estos últimos, se emplean en cálculos mecano-cuánticos que se basan en técnicas de minimización, es decir como designa su nombre a primeros principios, que no requieren ajuste experimental para el estudio de materiales (Argaman & Makov, 2000). Por lo anterior, en el presente estudio se compara a dos perovskitas con el cálculo de sus propiedades características electrónicas, a partir de lo cual es posible inferir sus posibles aplicaciones, marcando una ruta para fases experimentales.

### 1.1. Perovskitas $ABO_3$

Los materiales que son fundamentales en dispositivos magneto-electrónicos, por sus asombrosas propiedades de ferro y piezoelectricidad son las perovskitas de tipo  $ABO_3$  en las que A y B representan los metales alcalinotérreos y de transición del grupo II y III-XII respectivamente, estos se denominan como óxidos de perovskitas por la presencia del octaedro de oxígeno. Son parte de los materiales complejos por el desplazamiento de este octaedro de oxígeno que en su mayoría suele ser el talón de los cambios en las propiedades físico-químicas (Tilley, 2016). De manera que este trabajo se centra en el estudio de las estructuras de Niobato de Sodio;  $NaNbO_3$  y Titanato de Estroncio, pertenecientes a esta clasificación.

El  $SrTiO_3$  posee propiedades atractivas, como su facilidad para aumentar el número de electrones móviles mediante la generación de vacancias de oxígeno (VO) (Lin et al., 2014), y la presencia de fotoconductividad persistente a temperatura ambiente en cristales deficientes en oxígeno donde al exponer el cristal a la luz este incrementa su conductividad eléctrica por más de 2 órdenes de magnitud. Después de que la luz está apagada, la conductividad mejorada persiste durante varios días, con decaimiento insignificante. De igual forma con una elevada densidad electrónica, se convierte en un superconductor a temperaturas por debajo de 0.35 K (Tarun et al., 2013). Estudios recientes realizados por el investigador Javier Junquera, han arrojado resultados favorables durante una caracterización completa de la estructura, utilizando el código Siesta, donde se analiza su estructura de bandas electrónica, Densidad de Estados (DOS) y Densidad de Estados Proyectada (Javier Junquera, s/f).

Por otro lado, el Niobato de sodio, tiene una fase ortorrómbica a temperatura ambiente que exhibe propiedades antiferroeléctricas, y en comparación con materiales ferroeléctricos tienen mejores propiedades dieléctricas y pueden almacenar una gran densidad de energía. Es una de las perovskitas más estudiadas en sus diferentes formas de síntesis, por lo que sus propiedades estructurales a través de estudios experimentales son ampliamente comprendidas hasta el momento, aunando las fases que se reportan cambian respecto a unos cuantos grados Kelvin (Mohanty et al., 2019).

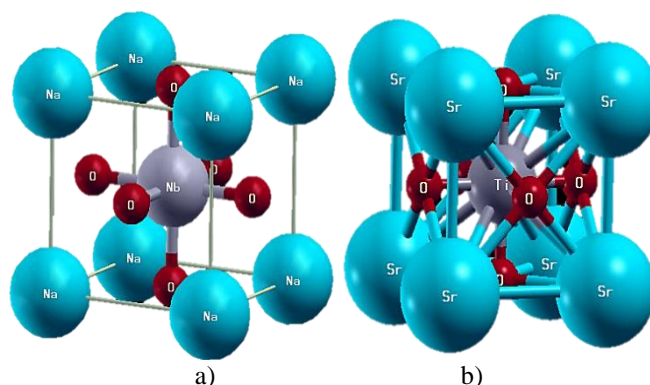
Por otra parte, se ha demostrado que la constante dieléctrica depende de la temperatura; particularmente, en un estudio llevado

a cabo en 2015 se encontró que variando la temperatura entre 15 a 1000 K, la constante dieléctrica cambia entre 20 Hz a 1 GHz, a través de cinco transiciones de fase. Además se encontró que fases metaestables tipo Q sólo responden a frecuencias mayores a 1 Ghz debido a que el estado de orden eléctrico genera un rompimiento en dominios inclusive sin campo eléctrico externo (Macutkevici, Molak y Banyas, 2015).

En este trabajo de investigación se llevó a cabo un estudio comparativo *ab initio* en el cual las propiedades electrónicas de las perovskitas tienen un desenlace prominente en comparación con lo publicado, debido a factores que en la sección 3 se analizan.

## 2. Metodología para la simulación

En este estudio, utilizando el código de SIESTA el cuál se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) se llevó a cabo la optimización estructural del niobato de sodio ( $NaNbO_3$ ) y titanato de estroncio ( $SrTiO_3$ ) estructuras cúbicas ( $ABO_3$ ) tipo perovskita (Figura 1). En particular, se optimizó la estructura de cada sistema empleando un potencial de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew et al., 2005) y uno de aproximación local (LDA por sus siglas en inglés) tipo Ceperley-Alder para aproximar la energía de intercambio y correlación (Ceperley & Alder, 1980).



**Figura 1. Estructura cristalina de las perovskitas de: a)  $NaNbO_3$ , y b)  $SrTiO_3$ , imagen generada por XcrySDen® (Kokalj, 1999).**

Posteriormente, se llevó a cabo el cálculo de propiedades electrónicas, tales como, la estructura de bandas y la densidad de estados. Asimismo, mediante un cálculo de campo autoconsistente se realizó un ajuste de la energía cinética ( $E_{MC}$ ) de las ondas. Se desplazó el sistema de manera rígida en la dirección Z para diferentes valores de  $E_{MC}$ , posteriormente se ajustó el valor de  $E_{MC}$  para el cual la variación de la fuerza máxima entre átomos en la dirección Z estuviera dentro del límite de 0.1 eV/Ång. Particularmente, para el  $NaNbO_3$  (Figura 2) y  $SrTiO_3$  (Figura 3) se ajustó  $E_{MC}$  a 200 Ry y 300 Ry utilizando un pseudopotencial LDA y GGA respectivamente.

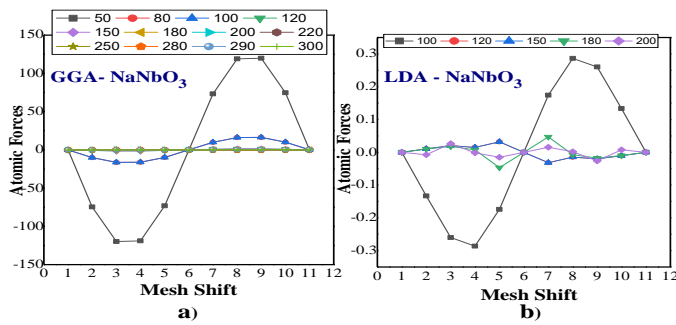


Figura 2. Gráficas de convergencia del tamaño de la función de onda de pruebas en función de las fuerzas atómicas del  $\text{NaNbO}_3$ , a) GGA, b) LDA.

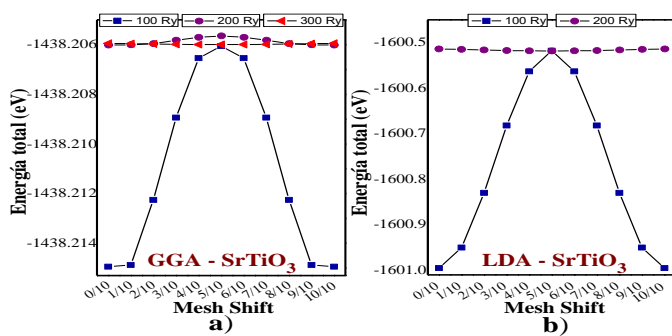


Figura 3. Gráficas de convergencia del tamaño de la función de onda de pruebas en función de la energía del  $\text{SrTiO}_3$ , a) GGA, b) LDA.

Por otro lado, para ajustar el número de puntos de alta simetría (puntos k) se utilizó el método de Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976). Variando la cantidad de puntos k mediante el tamaño de la malla se convergió la energía total del sistema hasta un valor de 0.001 eV. Las mallas utilizadas son cúbicas (es decir, tienen el mismo tamaño en las tres direcciones) debido a que las estructuras estudiadas son periódicas en las tres direcciones. Particularmente, para el  $\text{NaNbO}_3$  se utilizaron mallas de  $3 \times 3 \times 3$ ,  $5 \times 5 \times 5$ ,  $7 \times 7 \times 7$  y  $9 \times 9 \times 9$  para ambos pseudopotenciales (Tabla 1). Asimismo, para el  $\text{SrTiO}_3$  se usaron mallas de  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$ ,  $5 \times 5 \times 5$ ,  $7 \times 7 \times 7$  y  $9 \times 9 \times 9$  para GGA y  $5 \times 5 \times 5$ ,  $7 \times 7 \times 7$  y  $9 \times 9 \times 9$  para LDA (Tabla 2). Por último, se ajustó una malla óptima de  $7 \times 7 \times 7$  para el  $\text{NaNbO}_3$  para ambos pseudopotenciales, así como, una malla de  $7 \times 7 \times 7$  y  $9 \times 9 \times 9$  para la estructura  $\text{SrTiO}_3$  con un pseudopotencial tipo GGA y LDA respectivamente.

Tabla 1. Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin en función de la energía total del sistema para Niobato de sodio.

| GGA   |              | LDA   |              |
|-------|--------------|-------|--------------|
| Malla | Energía (eV) | Malla | Energía (eV) |
| 333   | -23.2635     | 333   | -23.4363     |
| 555   | -23.2541     | 555   | -23.4275     |
| 777   | -23.2526     | 777   | -23.4262     |
| 999   | -23.2524     | 999   | -23.426      |

Tabla 2. Ajuste de puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin en función de la energía total del sistema para Titanato de estroncio.

| GGA   |              | LDA   |              |
|-------|--------------|-------|--------------|
| Malla | Energía (eV) | Malla | Energía (eV) |
| 111   | -1579.459563 | 555   | -1438.209917 |
| 333   | -1600.332114 | 777   | -1438.215041 |
| 555   | -1600.536007 | 999   | -1438.215284 |
| 777   | -1600.548417 |       |              |
| 999   | -1600.549807 |       |              |

Para el criterio comparativo, se utilizó una ruta para el ajuste del número de puntos de alta simetría con lo que se integró en la primera zona de Brillouin, como se muestra en la Tabla 3 para  $\text{NaNbO}_3$  y Tabla 4 para el  $\text{SrTiO}_3$ . El procedimiento se basó en un cálculo de campo autoconsistente (cálculo SCF) donde se fue aumentando el número de puntos de alta simetría hasta llegar a una convergencia (González Olaya, 2013).

Tabla 3. Puntos de alta simetría en la red recíproca para el  $\text{NaNbO}_3$ .

| Punto | Coordenadas cartesianas en el espacio recíproco |       |       |
|-------|---|-------|-------|
|       | 0.000   | 0.000 | 0.000 |
| X     | 1.000   | 0.000 | 0.000 |
| M     | 1.000   | 1.000 | 0.000 |
|       | 0.000   | 0.000 | 0.000 |
| X     | 1.000   | 1.000 | 1.000 |
| R     | 1.000   | 0.000 | 0.000 |

Tabla 4. Puntos de alta simetría en la red recíproca para el  $\text{SrTiO}_3$ .

| Punto | Coordenadas cartesianas en el espacio recíproco |       |       |
|-------|---|-------|-------|
| R     | 0.500   | 0.500 | 0.500 |
|       | 0.000   | 0.000 | 0.000 |
| X     | 0.500   | 0.000 | 0.000 |
| M     | 0.500   | 0.000 | 0.500 |
|       | 0.000   | 0.000 | 0.000 |

Como se puede observar en el caso del  $\text{NaNbO}_3$  se utilizaron 6 puntos de alta simetría:  $\Gamma$ , X, M,  $\Gamma$ , X, R. Para el  $\text{SrTiO}_3$  se utilizaron 5 puntos: R,  $\Gamma$ , X, M,  $\Gamma$ . El objetivo de la optimización de los puntos K es discretizar el espacio y conocer el mínimo número de puntos que son capaces de definir correctamente los sistemas. Cabe destacar que se probó con vectores en el espacio recíproco para el cálculo de la estructura de bandas del Niobato de Sodio, y al haber nulo cambio en la banda prohibida se prosiguió con las coordenadas cartesianas.

La Figura 4 a) y b) corresponde a los pseudopotenciales GGA y LDA para el  $\text{NaNbO}_3$ . Y la Figura 5 a) y b) para los pseudopotenciales GGA y LDA del  $\text{SrTiO}_3$ . Para el pseudopotencial LDA y GGA con una serie de configuraciones de volumen de la celda de  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  con grupo espacial  $Pm\bar{3}mPm\bar{3}m$ , se llevó a cabo una optimización estructural de las posiciones atómicas, hasta que la fuerza máxima entre los átomos de la celda fuera menor a 0.0001 eV/Ång.

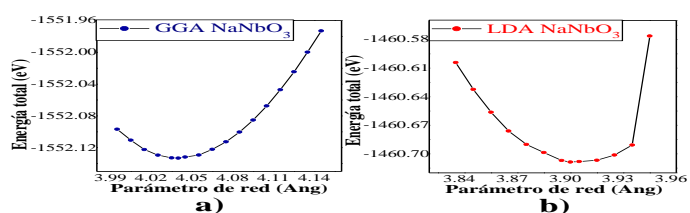


Figura 4. Parámetro de red VS energía total para NaNbO<sub>3</sub>, a) GGA y b) LDA.

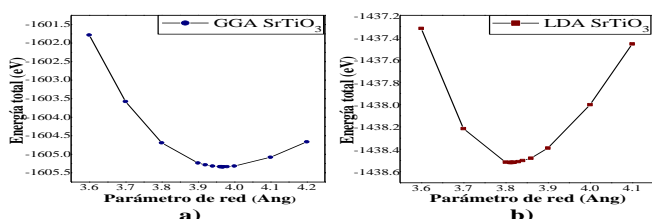


Figura 5. Parámetro de red VS energía total para SrTiO<sub>3</sub>, a) GGA y b) LDA.

Posteriormente se recopilieron los parámetros de red y distancias interatómicas de las estructuras optimizadas, Tabla 5 para el NaNbO<sub>3</sub> y Tabla 6 para el SrTiO<sub>3</sub> mediante los archivos .BONDS y .BONDS\_FINAL de cada cálculo, así como, se realizó una verificación de los valores con ayuda del software XcrySDen® (Kokalj, 1999).

Tabla 5. Parámetro de red (a<sub>0</sub>) y distancias interatómicas antes (in) y después (out) de la optimización para el NaNbO<sub>3</sub>

|                          | a <sub>0</sub> _in (Å) | a <sub>0</sub> _out (Å) | Nb-Na (Å) |        | Nb-O (Å) |        | Na-O (Å) |        |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|-----------|--------|----------|--------|----------|--------|
|                          |                        |                         | Inicial   | Final  | Inicial  | Final  | Inicial  | Final  |
| NaNbO <sub>3</sub> - GGA | 3.945                  | 4.040                   | 6.4562    | 6.2095 | 1.9725   | 2.0335 | 2.7895   | 2.7503 |
|                          | a <sub>0</sub> _in (Å) | a <sub>0</sub> _out (Å) | Nb-Na (Å) |        | Nb-O (Å) |        | Na-O (Å) |        |
|                          |                        |                         | Inicial   | Final  | Inicial  | Final  | Inicial  | Final  |
| SrTiO <sub>3</sub> - LDA | 3.945                  | 3.900                   | 6.4562    | 6.0107 | 1.9725   | 1.9629 | 2.7895   | 2.7792 |

Tabla 6. Parámetro de red (a<sub>0</sub>) y distancias interatómicas antes (in) y después (out) de la optimización para el SrTiO<sub>3</sub>

|                          | a <sub>0</sub> _in (Å) | a <sub>0</sub> _out (Å) | Ti-Sr (Å) |        | Ti-O (Å) |        | Sr-O (Å) |        |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|-----------|--------|----------|--------|----------|--------|
|                          |                        |                         | Inicial   | Final  | Inicial  | Final  | Inicial  | Final  |
| SrTiO <sub>3</sub> - GGA | 3.7                    | 3.969                   | 3.2043    | 3.4358 | 1.8500   | 1.9845 | 2.6163   | 2.8065 |
|                          | a <sub>0</sub> _in (Å) | a <sub>0</sub> _out (Å) | Ti-Sr (Å) |        | Ti-O (Å) |        | Sr-O (Å) |        |
|                          |                        |                         | Inicial   | Final  | Inicial  | Final  | Inicial  | Final  |
| SrTiO <sub>3</sub> - LDA | 3.7                    | 3.811                   | 3.2043    | 3.2686 | 1.8500   | 1.9060 | 2.6163   | 2.6948 |

Por último, se calculó la estructura de bandas electrónica y la densidad de estados para las estructuras óptimas. (Figura 6).

### 3. Resultados y discusión

En este estudio comparativo se obtuvo para el niobato de sodio un parámetro de red (a<sub>0</sub>) de 4.040 Å aproximado a lo reportado en experimentos y estudios teóricos con una fiabilidad estimada de 97.6% con GGA Figura 4a. Adjunto a ello con un 98.86% con LDA se obtuvo un a<sub>0</sub> de 3.900 Å, como se ilustra en la Figura 4b). Ambos resultados comparados con lo reportado de 3.945 Å (Prosandeev, 2005)

Para el Titanato de estroncio, SrTiO<sub>3</sub> con un pseudopotencial GGA se obtuvo un parámetro de red de 3.969 Å, Figura 5a), con una aseveración del 92.8 %. Con un pseudopotencial LDA se obtuvo un parámetro de red de 3.811 Å con una aseveración del 97.6 %, Figura 5b). Lo reportado en la literatura arroja un parámetro de red a<sub>0</sub> = 3, 898 Å, muy cerca del valor alcanzado en este trabajo (Cardona, 1965). En ese orden se encontró una optimización de 10<sup>-3</sup> mejor que estudios teóricos en la literatura de NaNbO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> (Machado et al., 2011)(Azam et al., 2019).

Los óxidos de perovskitas tipo ABO<sub>3</sub> Niobato de Sodio y Titanato de Estroncio suelen presentar un comportamiento semiconductor de acuerdo a la literatura (Macutkevici et al., 2015). Y hablar de un comportamiento semiconductor se refiere a una clasificación de los materiales de acuerdo a su relación de dispersión electrónica E(k) y por la posición del nivel de la energía de Fermi E<sub>F</sub> (Cuervo, 2012).

De igual manera, se hace referencia a la teoría de bandas para poder discernir entre un material dieléctrico, metálico y semiconductor, la cual diferencia a los semiconductores por dos tipos de band gap: directo e indirecto, el gap directo se da cuando el punto máximo de la banda de valencia (BV) tiene un momento de transferencia electrónica lineal con el punto mínimo de la banda de conducción (BC) y debido a esto el electrón solo necesita ganar energía igual o mayor al ancho de la banda prohibida para hacer el salto. Por otro lado, en una transferencia electrónica indirecta se tiene un momento no lineal, originando que además del proceso anterior, sea necesario cambiar el vector de onda del electrón (Madrigal M. y Reyes V., 2013).

Este concepto tiene relación con el comportamiento de la Figura 6, ya que las cuatro gráficas presentan una transición electrónica de carácter indirecto entre los puntos de alta simetría Γ y X para la estructura de bandas del Niobato de Sodio y entre los puntos R y Γ para la estructura de bandas del Titanato de Estroncio, utilizando ambos pseudopotenciales GGA y LDA respectivamente. Esto quiere decir que durante el proceso de recombinación donde un electrón de conducción pasa al lugar de un hueco, se emite un fotón y un fonón (calor) (Echeverri-Arteaga, 2019).

Dada la transición indirecta el NaNbO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> tienen un bajo coeficiente de absorción de la luz porque requieren de una interacción entre tres partículas: electrón, fotón y fonón, lo que refleja una mayor dificultad para absorber los fotones incidentes que pueden excitar los electrones a la banda de conducción (Velasco, 2009). Esto indica que ambos materiales estudiados

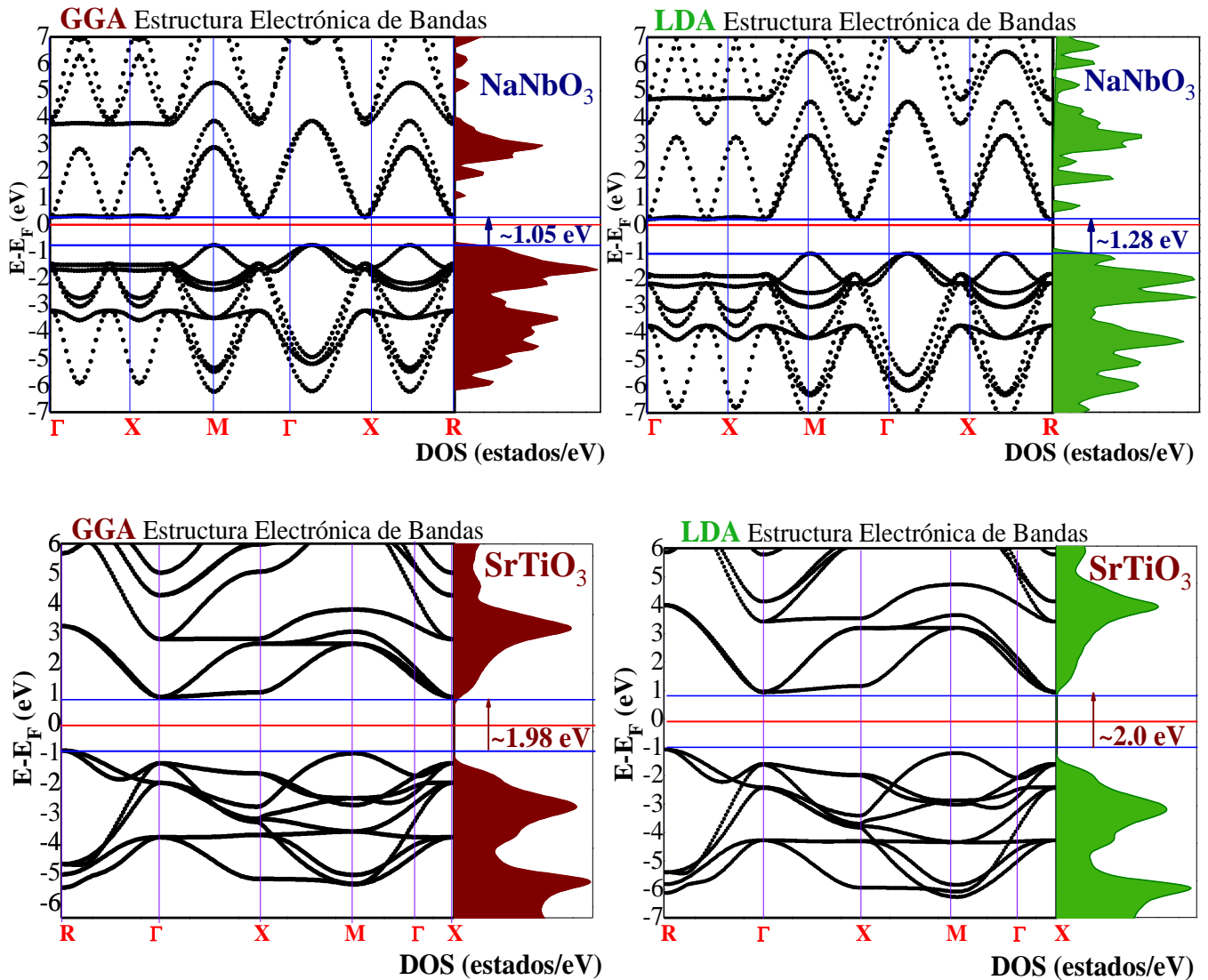


Figura 6. Estructura electrónica de bandas y Densidad de estados (DOS) para la perovskita de NaNbO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> a) GGA y b) LDA.

podrían funcionar para aplicaciones ópticas donde solo se requieran absorciones de cierta longitud de onda.

El Niobato de Sodio presenta valores de banda prohibida  $\sim 1.05$  y  $\sim 1.28$  eV respectivos de GGA y LDA. Estas brechas prohibidas tienen valores subestimados (valores experimentales desde 3.10-3.95 eV reportado). En el caso del Titanato de estroncio el ancho de banda presenta un valor de  $\sim 1.98$  eV y  $\sim 2.0$  eV para GGA y LDA respectivamente. La forma de las bandas en general, concuerdan con lo reportado en la literatura por diferentes autores (McKeown Walker et al., 2014)(Jack, 2014).

Sin embargo, hay subestimación de los valores con los band gap reportados en la literatura. Cabe mencionar que es incorrecto comparar los resultados teóricos con datos calculados a distintas temperaturas de manera experimental (Machado, Sepiarsky y Stachiotti, 2011) (Azam et al., 2019). Los resultados representan una diferencia con los que suelen haber al comparar el empleo de estos dos pseudopotenciales en la brecha prohibida, puesto que se

ha demostrado que la aproximación de densidad local es menos efectiva y subestima más los valores para sistemas en bulto, cosa que sucede al revés (Liu et al., 2011).

A este cuestionamiento se le refiere que de forma empírica en aislantes y semiconductores en el rango de 0.1-9 eV se sabe que los valores son subestimados desde un 30-100% con distintos pseudopotenciales por este tipo de cálculos, atribuida a la falta inherente de discontinuidad derivada y un error de deslocalización (Morales-García et al., 2017).

Cabe acentuar que el parámetro de red obtenido en ambos sistemas independientemente del pseudopotencial empleado entre más reducido sea el valor menor las distancias interatómicas, lo que tiene relación directa con los electrones de valencia que definen la banda de valencia, provocando el solapamiento de estados e incrementando la dificultad para que los electrones alleguen a la banda de conducción (Zekry, 2017) (Ge et al., 2018). En ese régimen la reducción de la brecha prohibida en ambos casos es menor con el pseudopotencial GGA

ya que al optimizar la estructura el valor del  $a_0$  (parámetro de red) es mayor y las distancias interatómicas por lo tanto aumentan.

La energía de Fermi (punto medio del band gap, que separa las bandas de valencia, de las bandas de conducción), para el Niobato de Sodio se encuentra más cerca de la banda de conducción. Ésto permite definir que su comportamiento podría ser de un semiconductor extrínseco, sin embargo sería necesario que estuviera dopado, por lo que sólo indica una alta cantidad de huecos positivos y la posibilidad de que un electrón de conducción sin alguna fuerza externa de la banda de conducción descienda (Grosso, 1988), lo que diverge de los resultados de Fritsch, que se pueden observar en la Tabla 7, aunque tienen parámetros de red de 3.975, 3.944, y 3.947 Å, parecidos a los que se obtuvieron en el presente estudio, tiene una energía de Fermi cercana al punto máximo de la banda de valencia y no al punto mínimo de la banda de conducción (Fritsch, 2018) por lo que difieren en el comportamiento semiconductor.

Aunado a la representación que ilustra la estructura de bandas acerca de la movilidad del electrón y el hueco, en la Figura 6a) y 6b) en los puntos de alta simetría  $\Gamma$  y X las bandas de valencia y conducción son planas en el Niobato de Sodio hasta poco más allá de ellos, indicando que la movilidad del hueco es muy baja (Seeger, 2004). El Titanato de Estroncio presenta bandas planas en la mayor parte de los puntos de alta simetría, lo que es benéfico para el transporte de cargas.

La diferencia entre la forma de las bandas de cada perovskita radica en el solapamiento de los orbitales atómicos. Para el  $\text{NaNbO}_3$  las bandas son muy pronunciadas posterior a los puntos de alta simetría en las que son planas, mientras que para el  $\text{SrTiO}_3$  las bandas son planas a lo largo de toda la ruta, esto debido a que la anchura es proporcional al solapamiento de los orbitales (Ruiz, 2016).

Debido a que simultáneamente el comportamiento electrónico y la forma de las bandas de los sistemas que se presentan es peculiar y además tienen una brecha prohibida menor a los de la literatura a primeros principios a causa de una optimización más precisa, su aplicación es considerada para lentes delgadas, células fotovoltaicas e inclusive circuitos integrados (Viñas, 2019).

Finalmente, la Tabla 7 y 8 se presenta el resumen de resultados obtenidos en el presente estudio teórico *ab initio* comparativo entre las estructuras  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ . La literatura muestra que el pseudopotencial GGA sobreestima o subestima las propiedades electrónicas de estudio, por lo tanto, no es lo suficientemente preciso en el cálculo del band gap, como puede observarse, es por ello que se utiliza un pseudopotencial LDA para las propiedades electrónicas, ya que los valores para este último son más precisos. Sin embargo, el pseudopotencial GGA resulta ser más certero en los resultados del cálculo para las propiedades estructurales como el parámetro de red que un pseudopotencial LDA (Perdew et al., 1999).

**Tabla 7. Resumen de parámetros de red y band gap alcanzados con GGA y LDA para el sistema  $\text{NaNbO}_3$**

| Sistema $\text{NaNbO}_3$   | GGA                  |                        | LDA                  |                        |
|----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
|                            | Parámetro de red (Å) | Bandgap indirecto (eV) | Parámetro de red (Å) | Bandgap indirecto (eV) |
| Obtenido en este trabajo   | 4.040                | ~1.05                  | 3.900                | ~1.28                  |
| Obtenido de la literatura: |                      |                        |                      |                        |

|                 |                     |                     |       |       |
|-----------------|---------------------|---------------------|-------|-------|
| (Machado et al) | 5.570               | -----               | 5.496 | ----- |
| (Fritsch)       | 3.975, 3.944, 3.947 | 1.652, 1.639, 1.642 | ----- | ----- |
| (Azam et. A)    | +U-7.86             | 1.8                 | ----- | ----- |

**Tabla 8. Resumen de parámetros de red y band gap alcanzados con GGA y LDA para el sistema  $\text{SrTiO}_3$**

| Sistema $\text{SrTiO}_3$  | GGA                   |                        | LDA                   |                        |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|                           | Parámetro de red (Å)  | Bandgap indirecto (eV) | Parámetro de red (Å)  | Bandgap indirecto (eV) |
| Obtenido en este trabajo  | 3.969                 | ~1.28                  | 3.811                 | ~2                     |
| Obtenido de la literatura | 3.898 (Cardona, 1965) | 3.2 (Capizzi 1970)     | 3.898 (Cardona, 1965) | 3.75 (Bachi, 2017)     |

#### 4. Conclusiones

El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de las perovskitas  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  se realizó empleando cálculos a primeros principios considerando una celda unitaria de 5 átomos. Se observó en ambos casos semiconductores de banda prohibida indirecta. En relación a la reproducción del parámetro de red del Niobato de Sodio los resultados fueron óptimos con tan sólo un error relativo al reproducir el sistema en equilibrio estructural de 2.4% y 1.14% con GGA y LDA respectivamente. A su vez el  $\text{SrTiO}_3$  tuvo una reproducción aceptablemente precisa, con una variación del 7.2 % y 3 % para GGA y LDA respectivamente, siendo GGA un pseudopotencial con mayor precisión. La estructura de bandas electrónica de ambos sistemas con los respectivos pseudopotenciales tiene un comportamiento similar debido a la naturaleza indirecta de la transición entre las bandas de valencia a las de conducción por lo que estos materiales son adecuados para ser aplicados en células fotovoltaicas, circuitos integrados, y fotocatalisis. Además, se muestra una magnitud de band gap menor a los reportados experimentalmente, este fenómeno es debido al tipo de pseudopotencial. Por último, para conocer el potencial que tienen este tipo de materiales en aplicaciones ópticas se recomienda el estudio de sus curvas de absorción.

#### Agradecimientos

El desarrollo de este estudio fue gracias al tiempo de cómputo otorgado por LABORATORIO NACIONAL DE SUPERCOMPUTO DEL SURESTE DE MEXICO mediante la cuenta 201901011n.

#### 5. Referencias

- Argaman, N., & Makov, G. (2000). Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1), 69–79. <https://doi.org/10.1119/1.19375>
- Azam, S., Irfan, M., Abbas, Z., Rani, M., Saleem, T., Younus, A., Akhtar, N., Liaqat, B., Shabbir, M., & Al-Sehemi, A. G. (2019). Electronic structure and optical properties of cubic  $\text{nanbo}_3$  and tetragonal  $\text{knbo}_3$

- crystals: First principles study. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14(3), 751–760.
- Bachi, N. (2017). *Propiedades fotoconductoras de monocristales y l'aminas delgadas de SrTiO<sub>3</sub>*. Universidad Nacional de Tucumán.
- Bartolotti, L. J., & Flurchick, K. (2007). An Introduction to Density Functional Theory. *Reviews in Computational Chemistry*, 7, 187–216. <https://doi.org/10.1002/9780470125847.ch4>
- Basov, D. N., Averitt, R. D., & Hsieh, D. (2017). Towards properties on demand in quantum materials. *Nature Materials*, 16(11), 1077–1088. <https://doi.org/10.1038/NMAT5017>
- Bowler, D. R. (2018). Building bridges: matching density functional theory with experiment. *Contemporary Physics*, 59(4), 377–390. <https://doi.org/10.1080/00107514.2019.1578079>
- Capizzi, M., & Frova, A. (1970). Optical Gap of Strontium Titanate (Deviation from Urbach Tail Behavior). *Physical Review Letters*, 25(18), 1298–1302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.1298>
- Cardona, M. (1965). Optical properties and band structure of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. *Physical Review*, 140(2A). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A651>
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- Cuervo, A. M. (2012). *Propiedades estructurales y electrónicas de monocapas hexagonales de Si, Ge, GaN y GaAs. Un estudio ab initio*. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá Facultad de Ciencias Departamento de Física.
- Echeverri-Arteaga, S. (2019). *Interacción radiación-materia mediada por fonones en la electrodinámica cuántica de cavidades*.
- Fritsch, D. (2018). Electronic and optical properties of sodium niobate: A density functional theory study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 10–12. <https://doi.org/10.1155/2018/6416057>
- Ge, N.-N., Gong, C.-H., Yuan, X.-C., Zeng, H.-Z., & Wei, X.-H. (2018). Effect of Mn doping on electroforming and threshold voltages of bipolar resistive switching in Al/Mn : NiO/ITO. *RSC Advances*, 8(52), 29499–29504. <https://doi.org/10.1039/C8RA04784G>
- González Olaya, W. L. (2013). *Uso de la teoría del funcional densidad (dft) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple Sr<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> sintetizada en el laboratorio*.
- Grosso, G. (1988). ELECTRONIC BAND STRUCTURE. En *Cryst Semicond Mater and Devices*. Warwick.
- Jack, M. A. (2014). QRing – A scalable parallel software tool for quantum transport simulations in carbon nanoring devices based on NEGF formalism and a parallel C++ / MPI / PETSc algorithm. *Center for Nanophase Materials Science*, August, 0–9. <https://doi.org/10.13140/2.1.2322.1124>
- Javier Junquera. (s/f). *Hands-on session. Complete characterization of a material. The case of SrTiO<sub>3</sub>*. Recuperado el 12 de julio de 2020, de [https://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera\\_iles/Metodos/Full-STO/Full-STO.html](https://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera_iles/Metodos/Full-STO/Full-STO.html)
- Jesús Madrigal Melchor y Raúl Alberto Reyes Villagrana. (2013). *La física de los semiconductores - Tachas 024 - Es lo Cotidiano*.
- Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp9606691>
- Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3–4), 176–179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
- Lin, X., Bridoux, G., Gourgout, A., Seyfarth, G., Krämer, S., Nardone, M., Fauqué, B., & Behnia, K. (2014). Critical doping for the onset of a two-band superconducting ground state in SrTiO<sub>3-δ</sub>. *Physical Review Letters*, 112(20), 207002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.207002>
- Liu, G., Ji, S., Yin, L., Xu, G., Fei, G., & Ye, C. (2011). Visible-light-driven photocatalysts: (La/Bi + N)-codoped NaNbO<sub>3</sub> by first principles. *Journal of Applied Physics*, 109(6), 063103. <https://doi.org/10.1063/1.3554697>
- Machado, R., Sepliarsky, M., & Stachiotti, M. G. (2011). Relative phase stability and lattice dynamics of NaNbO<sub>3</sub> from first-principles calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(13), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134107>
- Macutkevic, J., Molak, A., & Banys, J. (2015). Dielectric properties of NaNbO<sub>3</sub> ceramics. *Ferroelectrics*, 479(1), 48–55. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1011916>
- McKeown Walker, S., De La Torre, A., Bruno, F. Y., Tamai, A., Kim, T. K., Hoesch, M., Shi, M., Bahramy, M. S., King, P. D. C., & Baumberger, F. (2014). Control of a Two-Dimensional Electron Gas on SrTiO<sub>3</sub> (111) by Atomic Oxygen. *Physical Review Letters*, 113(17), 177601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.177601>
- Meza, U. R., Mendoza, B. S., & Mochán, W. L. (2019). Metamateriales nanoestructurados: avances en el cálculo de sus propiedades ópticas. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 13(24), 1e-18e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69611>
- Mohanty, S. K., Mohanty, H. S., Behera, B., Datta, D. P., Behera, S., & Das, P. R. (2019). Influence of NaNbO<sub>3</sub> on the structural, optical and dielectric properties of 0.05(K 0.5 Bi 0.5 TiO<sub>3</sub>)–0.95(NaNbO<sub>3</sub>) composites ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6), 5833–5844. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00881-5>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Morales-García, Á., Valero, R., & Illas, F. (2017). An Empirical, yet Practical Way to Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(34), 18862–18866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07421>
- Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., & Blaha, P. (1999). Accurate density functional with correct formal

- properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 82(12), 2544–2547. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2544>
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., & Csonka, G. I. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *Journal of Chemical Physics*, 123(6). <https://doi.org/10.1063/1.1904565>
- Prosandeev, S. A. (2005). Comparative analysis of the phonon modes in AgNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>. *Physics of the Solid State*, 47(11), 2130–2134. <https://doi.org/10.1134/1.2131156>
- Ruiz, M. G. (2016). Estudio de la naturaleza de las bandas de valencia y conducción de los sólidos cristalinos. *Universidad de Cantabria*, 6–51.
- Seeger, K. (2004). *Semiconductor Physics Advanced Texts* in Physics Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. En *New York*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09855-4>
- Tarun, M. C., Selim, F. A., & McCluskey, M. D. (2013). Persistent photoconductivity in strontium titanate. *Physical Review Letters*, 111(18), 187403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.187403>
- Tilley, R. J. D. (2016). *Perovskites: Structure-Property Relationships* (WILEY (ed.); Firts Edit). <https://doi.org/10.5/13.5pt>
- Velasco, J. G. (2009). *Energías renovables* (1a ed.).
- Viñas, L. P. (2019). *Dispositivos Optoelectrónicos: Tema 3: Semiconductores*.
- Zekry, A. (2017). *How does band gap of a semiconductor change with the lattice constant? Please explain the physical significance*.