

Desarrollo de un modelo atomístico para el BiFeO₃

Development of an atomistic model for BiFeO₃

M.E. Graf*, M.C. Sepliarsky y M.G. Stachiotti

IFIR-CONICET-Universidad Nacional de Rosario.
27 de Febrero 210 Bis, 2000, Rosario (2000) Argentina.

* graf@ifir-conicet.gov.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 29/08/2012

En este trabajo presentamos el desarrollo de un modelo de capas para describir propiedades estructurales y ferroeléctricas del BiFeO₃. El modelo obtenido con parámetros ajustados a resultados de primeros principios reproduce satisfactoriamente el estado fundamental del compuesto de simetría $R3c$ y también su comportamiento con la temperatura hasta los 600 K. Sin embargo el modelo se vuelve inestable a mayores temperaturas y no se observa ninguna transición de fase.

Palabras claves: multiferroicos, modelos atomísticos

In this work we present the development of a shell model to describe the structural and ferroelectric properties of BiFeO₃. The obtained model, with parameters fitted to first-principles results, satisfactorily reproduces the ground state of the compound with $R3c$ symmetry as well as its temperature behavior up to 600 K. However, the model becomes unstable at higher temperatures and there was not observed any phase transition.

Keywords: multiferroics, atomistic models

I. INTRODUCCIÓN

El BiFeO₃ (BFO) es un óxido con estructura de perovskita que está siendo intensamente estudiado debido a sus potenciales aplicaciones⁽¹⁻³⁾. Su principal característica es la presencia simultánea de propiedades ferroeléctricas (FE) y ferromagnéticas (FM) a temperatura ambiente. Por tal motivo es considerado el compuesto prototipo para el entendimiento de los materiales multiferroicos. Además, su composición libre de plomo, su alta polarización remanente y su elevada temperatura de Curie lo hacen un compuesto ferroeléctrico atractivo para los dispositivos amigables con el medio ambiente⁽⁴⁾. A pesar de los esfuerzos realizados, varios aspectos sobre su estructura y diagrama de fases siguen sin clarificarse.

El BFO posee una temperatura de Néel $T_N=643\text{K}$ y una temperatura de Curie T_C de 1100 K. A bajas temperaturas tiene una estructura romboédrica tipo perovskita distorsionada con diez átomos por celda unidad y grupo de simetría $R3c$ ⁽⁵⁾. El estado fundamental, similar a LiNbO₃, se caracteriza por desplazamientos contrapuestos de átomos de Bi y O a lo largo de la dirección $[111]$ superpuestos a rotaciones antiferrodistorsivas de los octaedros O alrededor del mismo eje (Figura 1). La fase paraeléctrica de alta temperatura es ortorrómbica aunque existen reportes contradictorios sobre su grupo espacial^(3,6).

Si bien el uso de cálculos ab-initio permitió lograr avances significativos en el entendimiento del BFO, los mismos están restringidos a estudios que involucran pocos átomos y temperatura cero^(2,7-9). Por tal motivo resulta necesario transferir la información relevante obtenida en dichos cálculos a modelos simples que

permitan abordar problemas a temperatura finita y con un gran número de átomos.

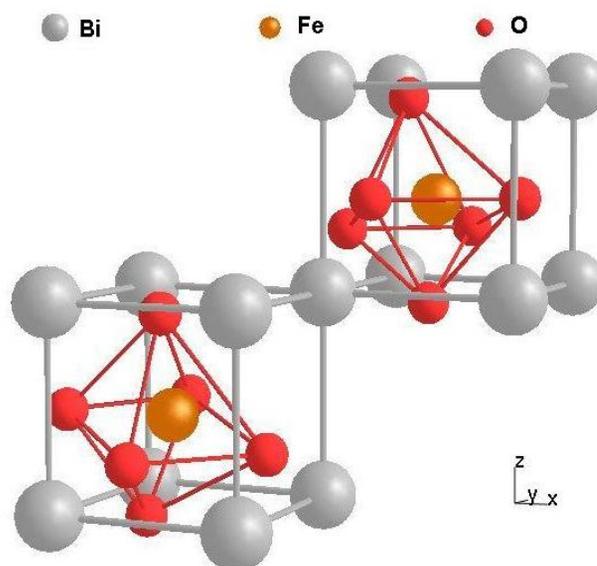


Figura 1. Celdas del BiFeO₃ con simetría $R3c$.

Un modelo que brinde una descripción completa del BFO se puede construir a partir de modelos parciales que describan sus propiedades FE y FM separadamente. Ambos órdenes tienen orígenes diferentes, involucran iones distintos y su acoplamiento es débil. Por ejemplo, mientras que el comportamiento FE del BFO proviene principalmente de la hibridización entre átomos de Bi y O, las características magnéticas están relacionadas con los átomos de Fe^(2,10). Por otro lado, cada uno de

estos modelos parciales permitiría abordar problemas intrínsecos a cada propiedad. En este trabajo se presenta el desarrollo de un modelo atomístico para describir exclusivamente propiedades estructurales del BFO y sin considerar los grados de libertad magnéticos.

II. EL MODELO

El modelo de capas fue desarrollado por Dicks y Overhauser⁽¹¹⁾, y ha sido empleado exitosamente para estudiar el comportamiento con la temperatura de diversos compuestos ferroeléctricos⁽¹²⁾. En el modelo cada ión se describe mediante dos partículas cargadas, un núcleo o carozo y una capa que puede desplazarse respecto al núcleo (Figura 2). El desplazamiento relativo capa-carozo produce un momento dipolar, incorporando así la polarizabilidad electrónica de los iones. El modelo particular empleado en este trabajo para describir las propiedades estructurales del BFO considera un acoplamiento capa-carozo isotrópico y anarmónico:

$$V(w) = \frac{1}{2} k_2 w^2 + \frac{1}{24} k_4 w^4 \quad (1)$$

donde w es el desplazamiento relativo entre capa y carozo y k_2 y k_4 corresponden a las constantes de acople armónica y anarmónica respectivamente. El modelo tiene en cuenta además, interacciones Coulombianas de largo rango entre las capas y carozos de los distintos átomos e interacciones de corto rango tipo Buckingham⁽¹²⁾:

$$V(r) = a e^{r/\rho} - \frac{C}{r^6} \quad (3)$$

entre las capas de los pares Bi-O, Fe-O y O-O. Así, el modelo de capas para describir el BFO requiere un total de 20 parámetros. Dichos parámetros (\mathbf{p}) se ajustaron para reproducir información de cálculos ab-initio a través de un ajuste por mínimos cuadrados:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i (y_i^{data} - y_i^{model}(\mathbf{p}))^2 \quad (4)$$

donde χ^2 es la función de mérito a minimizar, y representa las propiedades a ajustar y ω_i es un factor de peso

asociado con la magnitud y la incerteza de dicha propiedad.

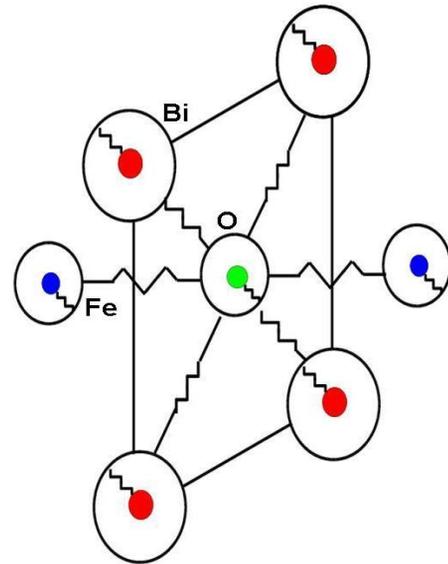


Figura 2. Esquema del modelo de capas.

La información de entrada se generó con el código ABINIT⁽¹³⁾ dentro de la aproximación de densidad local de espín (LSDA) y según Ref. [8]. Los datos corresponden a valores de energías totales y fuerzas sobre átomos de diversas configuraciones. Tomando como referencia la estructura cúbica ideal, las configuraciones incluyen desplazamientos de Bi y O en la dirección [111] y a rotaciones de O alrededor de un eje en la misma dirección. Los parámetros del modelo resultante se presentan en la Tabla 1, mientras que la figura 3 muestra el comportamiento de la energía en función de desplazamientos atómicos sucesivos entre las estructuras inicial y final. En dicha figura se observa que el modelo describe satisfactoriamente la inestabilidad de la estructura ideal aunque la profundidad del pozo está ligeramente sobreestimada. Igualmente el modelo reproduce correctamente la estructura del estado fundamental de simetría $R3c$ como se muestra en la Tabla 2. Los valores del modelo están en excelente coincidencia con los resultados LSDA usados en el ajuste y, al igual que estos últimos, se encuentran subestimados respecto a los experimentales.

TABLA 1. PARÁMETROS OBTENIDOS PARA EL MODELO DE CAPAS DEL BiFeO₃.

Átomo	Carga del Carozo	Carga de la Capa	k_2	k_4	Corto Rango	A	ρ	C
Bi	4,15	-1,00	142,77	6000,00	Bi-O	2299,73	0,33	0,00
Fe	3,70	-0,80	1368,00	500,00	Fe-O	950,08	0,36	0,00
O	0,44	-2,46	49,00	4000,00	O-O	2238,06	0,28	268,61

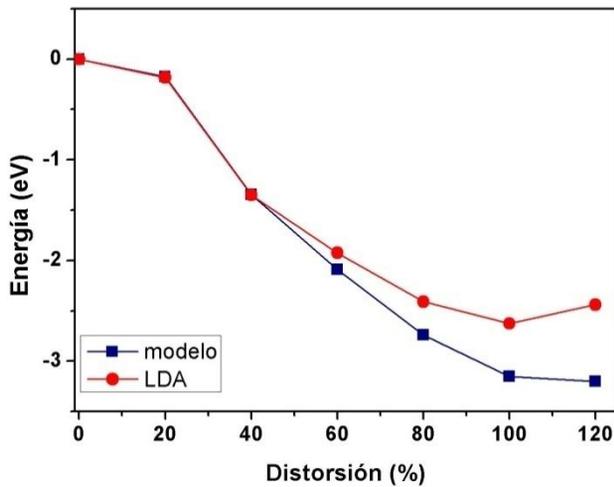


Figura 3. Energía total en función de los desplazamientos atómicos. La energía de referencia corresponde a la estructura cúbica.

TABLA 2: PARÁMETROS ESTRUCTURALES, CONSTANTES DE RED, ÁNGULO ROMBOÉDRICO, VOLUMEN Y POLARIZACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL $R3c$ DEL BiFeO_3 . LAS POSICIONES WYCKOFF CORRESPONDEN AL SISTEMA ROMBOÉDRICO.

átomos	posición	Modelo	LSDA	Exp
Bi(2a)	x	0	0	0
Fe(2a)	x	0,227	0,228	0,221
O(6b)	x	0,542	0,542	0,538
	y	0,943	0,942	0,933
	z	0,397	0,396	0,395
parámetros				
a_{rh} (Å)		5,52	5,5	5,63
α (deg)		59,84	59,99	59,35
V (Å ³)		118,34	117,86	134,6
P ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		93,2	87,3	

III. COMPORTAMIENTO A TEMPERATURA FINITA

La capacidad del modelo para describir el comportamiento a temperatura finita se evaluó mediante simulaciones de dinámica molecular (MD) a través del paquete DL-POLY⁽¹⁴⁾. Las corridas se llevaron a cabo en un ensamble a tensión y temperatura constantes (N,s,T) empleando el termostato y baróstato de Berendsen. Las macroceldas simuladas están compuestas de $6 \times 6 \times 6$ celdas unidad de 10 átomos cada una con condiciones periódicas de contorno. Las corridas se realizaron a intervalos de 50 K y para cada temperatura se realizaron 20000 pasos

temporales (0.4 fs.) luego de 1000 pasos para equilibrar el sistema. El comportamiento se caracterizó mediante el cómputo de la evolución de los parámetros de red, las componentes de la polarización y los ángulos de rotación de los octaedros FeO_6 . En este último caso se cuantificó el comportamiento antiferrodistorso (AFD) según el siguiente parámetro de orden:

$$\langle w_\alpha \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^N - (1)^{[n_x(i)+n_y(i)+n_z(i)]} \omega_\alpha(i) \quad (5)$$

donde la sumatoria se extiende a las rotaciones ω de todos los octaedros i de la supercelda y $n_x(i)$, $n_y(i)$ y $n_z(i)$ son enteros que localizan su posición.

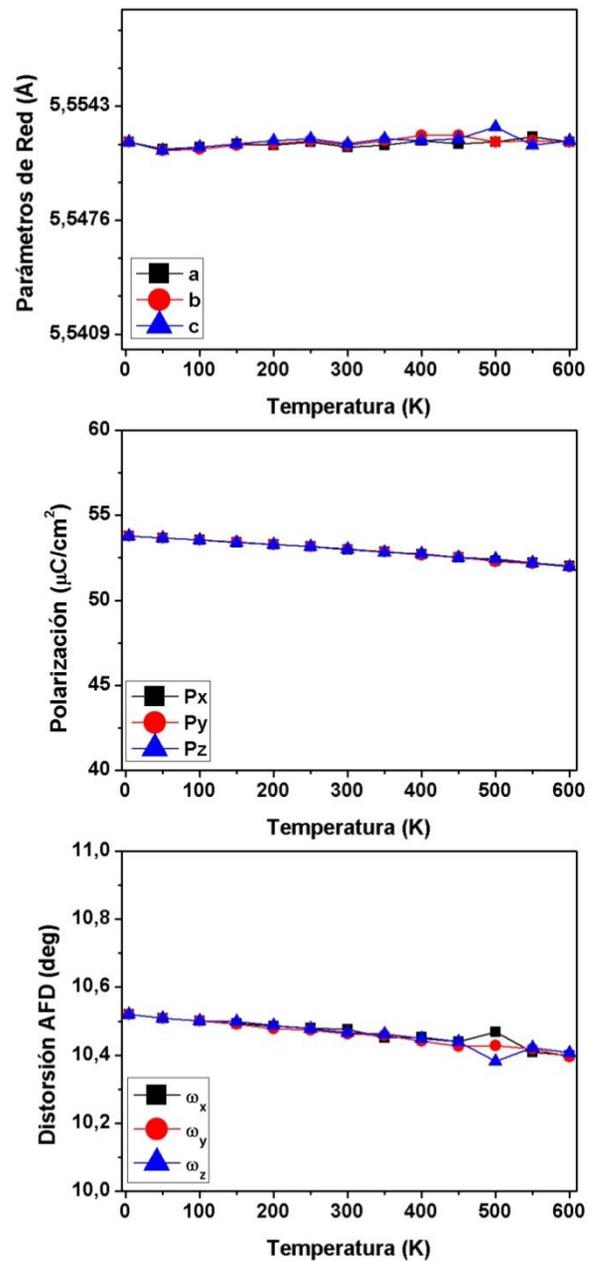


Figura 4. Comportamiento con la temperatura de: (a) parámetros de red, (b) Polarización y (c) distorsión AFD.

La Figura 4 muestra los resultados de las simulaciones para temperaturas hasta 600 K. En este rango el comportamiento de las magnitudes es monótono y no se observa ninguna anomalía que sugiera una posible transición de fase. Mientras que los parámetros de red se mantienen prácticamente constantes, las componentes de la polarización y la distorsión AFD disminuyen lentamente con el incremento de la temperatura. La estructura, con idénticos valores de las componentes de cada parámetro de orden, corresponde a la fase $R3c$ y está de acuerdo con los experimentos. Desafortunadamente el sistema se vuelve inestable para temperaturas superiores a los 600 K.

IV. CONCLUSIONES

Excepto por inestabilidad a temperaturas elevadas, el potencial desarrollado brinda una muy buena descripción general del sistema. Los excelentes resultados a bajas temperaturas sugieren que el modelo de capas puede describir el comportamiento estructural del BFO, incluyendo los desplazamientos atómicos que dan origen a la polarización y las rotaciones de los octaedros de oxígeno. Por otro lado, el problema observado para temperaturas superiores a 600 K no parece ser intrínseco al modelo y bien podría atribuirse a sus parámetros. La base de datos utilizada en el ajuste solo contenía información relativa al estado fundamental y los resultados sugieren que la misma no fue suficiente para capturar el comportamiento del sistema. Recientes cálculos de primeros principios muestran que el BFO presenta un complejo comportamiento estructural con una amplia variedad de configuraciones metaestables^(9,10). Algunas de estas posibles fases podrían ser potencialmente relevantes para el comportamiento a temperatura finita y deberían considerarse en el desarrollo del modelo. Es de esperar que la incorporación de esta información en el desarrollo de un nuevo modelo permita obtener una descripción más robusta.

Referencias

- 1- Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D.G., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A., Rabe, K.M., Wuttig, M. and Ramesh, R. *Science* 299, 1719. (2003).
- 2- Neaton, B., Ederer, C., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A. and Rabe, K.M. *Physical Review B*, vol. 71, p. 014113, (2005).
- 3- Arnold, D.C., Knight, K.S., Morrison, F.D. and Lightfoot, P. *Physical Review Letters*, 102, 027602. (2009).
- 4- Chu, Y.H., He, Q., Yang, C.H., Yu, P., Martin, L.W., Shafer, P. and Ramesh, R. *Nano Letters* 9, 1726-1730. (2009).
- 5- Kubel, F. and Schmid, H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* B46, 698. (1990).
- 6- Palai, R., Katiyar, R.S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., Redfern, S.A.T., Catalan, G. and Scott, J.F. *Physical Review B* 77, 014110. (2008).
- 7- Ederer, C. y Spaldin, N. *Physical Review B* 71, 060401(R). (2005).

- 8- Hermet, P., Goffinet, M., Kreisel, J. and Ghosez, P. *Physical Review B* 75, 220102(R). (2007).
- 9- Diéguez, O., González-Vázquez, O.E., Wodeł, J.C. and Íñiguez, J. *Physical Review B*, vol. 83, p. 094105. (2011).
- 10- Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvåg, H. and Eriksson, O. *Physical Review B* 74(22), 224412-18. (2006).
- 11- Dicks, B. and Overhauser, A. *Physical Review*, vol. 112, pp. 90-103. (1958).
- 12- Sepiarsky, M., Asthagiri, A., Phillpot, S.R., Stachiotti, M.G. and Migoni, R.L. *Science*, 9(3), 107-113. (2005).
- 13- Gonze, X., Beuken, J.M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J.Y. and Allan, D.C. *Computational Materials Science* 25, 478-492. (2002).
- 14- Smith, W., Yong, C.W. and Rodger, P.M. *Molecular Simulation*, 28 385-471. (2002)