

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Influencia de las vacancias de oxígeno
en la estructura electrónica de manganitas
ferromagnético-metálicas

por Mg. Ing. Dilson Juan

Director: Dra. Valeria P. Ferrari

Co-director: Dr. José M. Alonso Pruneda

(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales,*
Mención Materiales

República Argentina

2021

Resumen

Dentro de la familia de los óxidos complejos, las manganitas resultan sumamente interesantes debido a la variedad de fenómenos físicos que manifiestan. Entre los más destacados se encuentran la magnetorresistencia colosal, la polarización de espín y una elevada actividad catalítica. Estas características hacen que su uso sea cada vez más extendido y diversificado, encontrando aplicación en dispositivos para espintrónica, como cátodo de celdas de combustible de óxido sólido y en memorias resistivas. Las vacancias de oxígeno son defectos usuales en los óxidos metálicos, y juegan un papel crucial modulando sus propiedades. En esta tesis, realizamos cálculos *ab initio* para estudiar la influencia de las vacancias en manganitas dopadas $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, variando tanto la concentración de defectos como la composición química dentro del rango ferromagnético-metálico ($0.2 < x < 0.5$). Encontramos que las vacancias de oxígeno dan lugar a un nivel electrónico localizado y analizamos los efectos que su posible ocupación puede tener en la estructura electrónica. En particular, observamos que esto favorece configuraciones de espín invertido (antiferromagnetismo local), lo cual se correlaciona con la reducción de la interacción de doble intercambio, el deterioro de la metalicidad y la degradación del ferromagnetismo reportada en muestras reducidas.

Aunque el desarrollo de las aplicaciones es vertiginoso, aún existen preguntas abiertas sobre la física de este sistema. Esto se refleja en limitaciones exhibidas en los dispositivos, asociados fundamentalmente a la segregación de componentes y la baja dimensionalidad, fenómeno conocido como *dead layer*. Con esa motivación, analizamos las propiedades de LSMO en películas delgadas con diferentes espesores encontrando que en la superficie MnO_2 ocurre una reconstrucción orbital que reduce el acoplamiento ferromagnético. La interacción entre el estado superficial y las vacancias de oxígeno también se ha explorado, para lo cual evaluamos su energía de formación en función de la profundidad y del tipo de plano terminal. La presencia de vacancias de oxígeno parece no ser determinante en el establecimiento de la capa muerta, así como tampoco la segregación de Sr, que aunque reduce la interacción ferromagnética entre Mn, su contribución es menor. Adicionalmente, encontramos que la naturaleza polar de los planos 001 de la manganita da lugar a una deflexión de bandas en las capas superficiales debido al apantallamiento incompleto del potencial electrostático. Esto modifica las condiciones de volumen que gobiernan la ocupación del estado de defecto asociado a la vacancia de oxígeno.

El desempeño de las manganitas como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido se ve aminorado por su baja conductividad iónica, en contraposición a los materiales conductores mixtos iónicos-electrónicos. Se ha propuesto recientemente que la nanoestructuración de las cátodos mejora las cualidades electroquímicas de las manganitas, posiblemente debido a la difusión superficial de oxígeno. Por lo tanto, modelamos la migración iónica por medio del método de la banda elástica dentro del marco de los cálculos *ab initio*. Nuestros resultados sugieren una explicación en acuerdo con evidencia experimental que muestra dos regímenes diferenciados en su energía de activación en función de variables termodinámicas.

Palabras clave: LSMO, superficie, vacancia de oxígeno, estructura electrónica, difusión.

Abstract

Within the complex oxides family, manganites are extremely interesting due to the variety of physical phenomena they display. Among the most important ones are the colossal magnetoresistance, the half-metallic behaviour and a high catalytic activity, to name a few. These features promote a wide range of applications of this material ranging from spintronic devices, ceramic cathodes of solid oxide fuel cells and resistive random access memory cells. Oxygen vacancies are common to most metal oxides and usually play a crucial role in determining the properties of the host material. In this thesis, we perform *ab initio* calculations to study the influence of vacancies in doped manganites $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, varying both the vacancy concentration and the chemical composition within the ferromagnetic-metallic range ($0.2 < x < 0.5$). We find that oxygen vacancies give rise to a localized electronic level and analyse the effects that the possible occupation of this defect state can have on the physical properties of the host. In particular, we observe spin-flipped configurations (local antiferromagnetism) are favoured, which correlates with the weakening of the double-exchange interaction, the deterioration of the metallicity, and the degradation of ferromagnetism reported in reduced samples.

Although the advance in applications is vertiginous, there are open questions in the understanding of the basic physics of these systems. This is reflected in several drawbacks exhibited by devices, related mainly to the degradation of the properties due to temperature, segregation of components and low dimensionality, in a phenomenon known as dead-layer. With this motivation in mind, we analyze electronic properties of LSMO in slabs with different thickness, finding an orbital reconstruction on the MnO_2 surface, which in turn drives the deterioration of the ferromagnetic coupling. The interplay between surface states and oxygen vacancies is explored, evaluating the formation energy of the vacancies across the layers of the slab and considering different terminal surface planes. Interestingly, the presence of oxygen vacancies might not be determinant in the appearance of the dead-layer. Neither the Sr-segregation, which even favouring an Mn-Mn anti-ferromagnetic coupling, has a even minor contribution. Additionally, we found that the polar nature of the 001 planes of manganites gives rise to a band-bending on the superficial layers due to an uneffective electrostatic potential screening. This dramatically modifies the bulk conditions defining either the population or depopulation of the vacancy-related defect state.

The performance of manganites as cathode material of solid oxide fuel cells is hindered by its low ionic conductivity, in contrast to mixed ionic-electronic conductors. It has been proposed that the nanostructuration of the cathode improves the electro-chemical features of manganites, possibly due to surface oxygen diffusion. Therefore, we modeled the oxygen migration by means of the *nudged elastic band* algorithm in the framework of *ab initio* calculations. New insights are revealed that might explain experimental results displaying two activation energy regimes as a function of thermodynamic variables.

Keywords: LSMO, Surface, Oxygen Vacancy, Electronic Structure, Ionic Diffusion.

Índice

1	Introducción	11
1.1	Antecedentes	11
1.2	Motivación	12
1.3	Objetivos	14
1.4	Estructura de la tesis	14
2	Generalidades	15
2.1	Estructura cristalina	15
2.2	Manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	19
2.3	Estructura electrónica	21
2.4	Interacciones magnéticas	23
2.4.1	Superintercambio	24
2.4.2	Doble intercambio	24
2.5	Diagrama de fases	30
2.6	Magnetorresistencia Colosal	31
2.7	Polarización de espín	34
2.8	Superficies e interfaces	36
2.9	Difusión y Conductividad iónica	37
2.9.1	Difusión	37
2.9.2	Conducción iónica	38
2.10	Vacancias de oxígeno	39
3	Marco teórico	41
3.1	Introducción	41
3.2	Aproximación de Born-Oppenheimer	42
3.3	Métodos Basados en la Función de Onda	43
3.3.1	Formalismo de Hartree-Fock	43
3.4	Métodos Basados en la Densidad Electrónica	46
3.5	Teoría del Funcional de la Densidad	47
3.5.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	49
3.5.2	Ecuaciones de Kohn-Sham	50
3.6	Funcionales de Correlación e Intercambio	52
3.6.1	Aproximación de la Densidad Local	52
3.6.2	Aproximación de Gradientes Generalizados y más allá	54
3.7	Funciones Base	55

3.7.1	Teorema de Bloch	56
3.7.2	Orbitales Atómicos Numéricos	57
3.7.3	Ondas Planas	58
3.8	Pseudo-potenciales	59
3.9	Método de la Banda Elástica	62
3.10	Orbitales flotantes	64
3.11	Parámetros estructurales	65
3.11.1	Ángulo de inclinación del octaedro MnO_6	65
3.11.2	<i>Buckling</i> del ion Mn	67
3.11.3	Ángulo de enlace Mn-O-Mn	68
4	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en volumen	69
4.1	Introducción	69
4.2	Metodología de cálculo	71
4.3	Celdas	72
4.3.1	Distribución del dopante	76
4.4	Propiedades estructurales	79
4.5	Estructura electrónica	79
4.6	Vacancias en volumen	83
4.6.1	Límite diluido	84
4.6.2	Influencia de la clusterización de Sr	89
4.6.3	Inclusión de la interacción de Hubbard	89
4.6.4	Límite concentrado	90
4.7	Interacción de vacancias	96
4.7.1	Di-vacancias	100
4.8	Discusión y Conclusiones	102
5	Superficie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	105
5.1	Introducción	105
5.2	Celdas	106
5.3	Análisis estructural	109
5.4	Estructura electrónica	114
5.5	Vacancias en el <i>slab</i>	118
5.5.1	Acoplamiento magnético con vacancias	124
5.5.2	Presencia de Mn^{+2} en la superficie	126
5.6	Adsorción de O	129
5.7	Discusión y Conclusiones	132
6	Difusión de O en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	135
6.1	Introducción	135
6.2	Metodología de cálculo	137
6.3	Difusión de O en volumen	138
6.3.1	Celdas	138
6.3.2	Resultados con QE	141
6.3.3	Resultados con SIESTA	142

6.4	Difusión de O en la superficie	147
6.4.1	<i>Slabs</i> 001	147
6.4.2	Resultados con QE y SIESTA	148
6.5	Discusión y Conclusiones	150
7	Conclusiones generales y perspectivas	153

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

Las manganitas pertenecen a la familia de óxidos complejos de manganeso y comenzaron a ser estudiadas a mediados del siglo XX por Jonker y Van Saten [1], revelándose desde entonces la sensibilidad de sus propiedades eléctricas en relación al estado magnético del sistema, por un fenómeno conocido como magnetorresistencia (MR). En el año 1988 se encontró que este efecto se acrecentaba en estructuras de multicapas metálicas [2, 3] y se lo denominó magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés). La GMR fue aplicada en la mejora de los sensores magnéticos, que actualmente son utilizados en los cabezales lectores de discos rígidos y otros dispositivos de almacenamiento de datos. En forma simultánea, las manganitas exponen un fenómeno conocido como magnetorresistencia colosal (CMR, acrónimo a partir del término inglés). Fenomenológicamente, la CMR consiste en una variación mayor en comparación a los antes mencionados (MR y GMR), de la resistencia eléctrica con la aplicación de un campo magnético y está relacionado con una transición de fase ferromagnética-paramagnética [4].

El progresivo aumento de órdenes de magnitud en la magnetorresistencia se complementa con un creciente interés en el estudio de materiales con potenciales aplicaciones en un área en desarrollo conocida como espintrónica [5]. La misma representa un salto evolutivo de la electrónica, en la cual además de controlarse la corriente, se controla el espín de los portadores de carga. Uno de los desafíos en este área es la necesidad de encontrar materiales que sirvan como inyectores y detectores de portadores de carga polarizados en espín. Esto ha motivado que una gran cantidad de trabajos de investigación del presente se focalicen en el estudio y el desarrollo de nuevos materiales magnéticos, fácilmente adaptables a la tecnología electrónica actual. Los requisitos más importantes que deben cumplir estos materiales son: poseer una alta polarización de espín y presentar compatibilidad estructural con los semiconductores actuales.

Las manganitas reúnen las características mencionadas, lo que las convierte en materiales tecnológicamente prometedores. Una serie de estudios [6, 7, 8, 9] han mostrado que las manganitas exhiben también electrorresistencia, fenómeno por el cual la resistencia eléctrica a bajo campo es modificada con la imposición de un campo más elevado. Se vislumbra una revolución de la microelectrónica de la mano de la electrorresistencia a través

de la introducción de nuevos componentes tales como celdas de memoria resistiva de acceso aleatorio (RRAM, del inglés *Resistive Random Access Memory Cells*) y resistores de memoria, también llamados memristores. Finalmente, en la actualidad se debe sumar el uso ampliamente extendido de las manganitas como material de electrodo cerámico destinado a cátodos de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), debido a que posee buena conductividad eléctrica, y potencialmente buena conductividad iónica gracias a la nanoestructuración, a un bajo costo relativo. En resumen, las manganitas resultan un material muy interesante desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas. Más generalmente, podemos decir que en la actualidad el estudio de óxidos complejos de manganeso se encuentra entre los principales temas abordados en el área de materia condensada también desde el punto de vista de la ciencia básica. Estos avances fueron correspondientemente acompañados tanto por el desarrollo en infraestructura de los laboratorios de investigación experimental dedicados a la fabricación de películas delgadas o nanoestructuras de óxidos complejos de gran calidad y pureza, como por el advenimiento de técnicas de medición de sus propiedades eléctricas y magnéticas.

1.2 Motivación

La motivación de esta tesis es estudiar los efectos debidos a las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, electrónica y magnética de las manganitas, ya que estos defectos pueden jugar un rol fundamental en los diversos fenómenos observados en estos materiales. Esta conjetura surge a partir de una vasta recopilación de datos experimentales, los cuales concluyen que tanto el contenido del elemento divalente dopante como la estequiometría de oxígeno determinan el comportamiento de estos óxidos complejos. El debate sobre el entendimiento último de las manganitas se remonta a los albores de la investigación sobre estos materiales en la década del '50, y continua en la actualidad siendo un tópico que acapara la atención de la comunidad científica.

Las vacancias de oxígeno se han detectado e investigado usando una variedad de técnicas de espectroscopía. Estas técnicas, a su vez, se complementan con microscopía de sondas de barrido que permiten analizar la estructura de superficies con defectos. Por otro lado, se ha observado experimentalmente que las manganitas manifiestan una fuerte degradación de sus propiedades magneto-eléctricas cuando son crecidas como películas delgadas, en comparación con materiales en volumen. En particular, se observa una disminución, tanto en la temperatura de Curie como en la temperatura de transición metal-aislante, a medida que se reduce el espesor de la película [10, 11, 12, 13]. Este comportamiento parece ser intrínseco y es característico de heteroestructuras que involucran óxidos del tipo medio-metálicos. Existe una serie de modelos como los que involucran una capa eléctricamente inerte [12], una modificación del ancho de banda electrónico debida a la distorsión angular del enlace Mn-O-Mn [14, 15], o segregación de fases múltiples [16, 17], y que junto a la modificación de la estructura cristalina dependiente del sustrato elegido [18, 19] han sido usados para explicar el inusual comportamiento de películas delgadas comparadas con el volumen. Esta evidencia nos ha impulsado a estudiar la influencia de las vacancias tanto en el volumen como en la superficie de películas delgadas de LSMO.

Las vacancias de oxígeno, por su parte, inducen importantes distorsiones en la red

cristalina. La determinación precisa de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de películas delgadas de manganitas moduladas por las vacancias de oxígeno es crucial para mejorar la calidad de las mismas, y por ende, para aumentar la eficiencia de dispositivos electrónicos basados en estos óxidos complejos. Las vacancias también juegan un papel fundamental tanto en los fenómenos relacionados con los procesos de difusión, como en las propiedades eléctricas en estos óxidos. La migración electroquímica de los iones oxígeno es crucial para la actividad catalítica en los cátodos de las celdas combustibles y en el fenómeno de electro-resistencia [20]. En la actualidad, los electrodos basados en óxidos están siendo extensamente estudiados para aplicaciones en membranas de permeación de oxígeno y celdas de combustibles [21]. El desempeño de un material catódico para SOFCs está en gran medida determinado por su estabilidad en una atmósfera oxidante y por su nivel de actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR por las siglas en inglés de *oxygen reduction reaction*).

Aunque el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible ha crecido considerablemente en los últimos años, comprender los mecanismos detallados de las reacciones que ocurren en las interfases involucradas, continúa siendo un desafío. Nuestra motivación ha surgido de resultados preliminares del Dr. Joaquin Sacanell (Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas - Centro Atómico Constituyentes - CNEA), quien recientemente ha logrado mejorar el mecanismo de reducción de oxígeno en SOFCs que emplean LSMO y, en particular, ha propuesto que la influencia de efectos debidos a la nanoestructura, puede ser crucial [22]. La energía de activación del proceso de conducción iónica es una magnitud que puede estimarse a partir de mediciones de impedancia y también puede obtenerse de simulaciones computacionales, para lo cual empleamos la metodología NEB (del inglés *Nudged Elastic Band*).

Las vacancias de oxígeno en la superficie o el volumen de óxidos de metales de transición alteran la estructura electrónica y cristalina, tanto como las propiedades químicas del sistema. Existe la esperanza de que un entendimiento fundamental de estos defectos ayude a dilucidar qué efecto tienen sobre la funcionalidad del sistema, y esto ha sido una fuerza impulsora para la investigación teórica y experimental en este campo. Las vacancias pueden ser eléctricamente neutras, cargadas o doblemente cargadas, pueden ser paramagnéticas y dar lugar a picos característicos en el espectro de resonancia paramagnética electrónica o ser invisible a la misma [23, 24]. A pesar de este avance, todavía persisten dificultades para determinar experimentalmente relajaciones de la red cristalina inducidas por las vacancias y la información relacionada a la energía de formación (estabilidad de los defectos) no puede ser siempre obtenida empíricamente. En consecuencia, se han hecho extensivos y variados estudios teóricos enfocados en la remoción de átomos de oxígeno de toda una gama de óxidos (particularmente, estudios de vacancias de oxígeno aisladas en superficies con distinta orientación y en el volumen). Es plausible que se presenten interacciones fuertes entre los defectos, provocando su agrupamiento en clústers o su ordenamiento, pero el punto de inicio natural de muchos estudios realizados ha sido estudiar defectos aislados, es decir en una baja concentración.

El amplio interés en diversas áreas del conocimiento que despiertan las manganitas y la física de defectos en óxidos es una fuerza impulsora para llevar a cabo un estudio sistemático empleando las herramientas provistas por la mecánica cuántica, siguiendo los

objetivos concretos que se enumeran a continuación.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es analizar, mediante métodos de primeros principios, cuál es el efecto debido a las vacancias de oxígeno en las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y de transporte en la manganita de lantano estroncio. Para llevar a cabo este objetivo, realizamos el trabajo en dos etapas. En una primera etapa, abordamos el estudio de las propiedades de la manganita LSMO en su fase en volumen, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). En una segunda etapa, nos enfocamos en el estudio de la superficie de la manganita, realizando cálculos en una variedad de superceldas con y sin vacancias de oxígeno. En ambos casos evaluamos las energías de formación de las vacancias, su efecto en la relajación de la estructura cristalina, los cambios provocados en la estructura electrónica y las barreras energéticas de procesos difusivos.

1.4 Estructura de la tesis

Esta tesis se ha dividido en 7 capítulos de la siguiente forma:

- Este capítulo contiene la introducción y antecedentes del tema, así como los objetivos generales propuestos.
- En el capítulo 2 se realiza una introducción teórica de las características estructurales y electrónicas del sistema en estudio, presentando sucintamente las propiedades físicas más notables de las manganitas y los modelos establecidos que permiten explicar su origen.
- En el capítulo 3 se brinda una descripción detallada de la metodología de cálculo empleada y los parámetros estructurales medidos. Se detallan los lineamientos principales de la teoría del funcional de la densidad y se enumeran los factores que se propone abordar mediante la simulación.
- En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades electrónicas y estructurales de la LSMO en volumen mediante técnicas de primeros principios.
- El capítulo 5 está dedicado a exponer los resultados de la simulación de la superficie de la LSMO, influencia de las vacancias de oxígeno en la estructura y en las propiedades electrónicas.
- El capítulo 6 presenta los resultados de los procesos de difusión química modelados empleando el formalismo NEB, explorando sus mecanismos en el volumen y en la superficie.
- En el capítulo 7 se presentan las conclusiones de esta tesis y perspectivas para el futuro.

Capítulo 2

Generalidades

Este capítulo tiene como objetivo introducir al lector en la extraordinariamente rica y compleja física que presentan las manganitas. Se presentan en principio las distintas fases en las que cristaliza el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para distintos grados de dopaje, y sus distorsiones características. A continuación se describe la estructura electrónica, introduciendo los modelos de interacción magnética que explican las propiedades de las manganitas. Luego se destacan los fenómenos como la magnetorresistencia colosal, la polarización total en espín, las propiedades catalíticas y de conducción iónica, que hacen que este compuesto sea prometedor para aplicaciones de almacenamiento de información, dispositivos espintrónicos o como componente en las celdas de combustible de óxido sólido. Finalmente, se mencionan sucintamente los efectos positivos y negativos de la presencia de vacancias de oxígeno.

2.1 Estructura cristalina

Las manganitas de tierras raras cristalizan en una estructura denominada perovskita *, la cual en forma general se describe con la fórmula ABO_3 , donde A y B son cationes metálicos y O es un anión no metálico. Las perovskitas son sistemas realmente versátiles, tanto desde el punto de vista químico como estructural. El sitio A puede ser ocupado por cerca de 30 elementos de la tabla periódica con límites de solubilidad cercanos al 100 %, mientras que prácticamente la mitad de la tabla periódica puede ser acomodada en el sitio B [25]. La estructura ideal es cúbica, y puede considerarse como un empaquetamiento compacto cúbico formado por aniones O y cationes A, con pequeños cationes B ubicados en sitios intersticiales octaédricos. La estructura de una perovskita ideal se muestra en la Figura 2.1, los cationes A ocupan las esquinas del cubo, el catión B el centro del mismo y los iones oxígeno ocupan las posiciones centradas en las caras. El grupo espacial para las perovskitas cúbicas es $Pm\bar{3}m$ (221) [26]; las posiciones equivalentes de los átomos están detalladas en la Tabla 2.1.

La estructura cristalina de las perovskitas consiste en cationes B VI-coordinados dentro de octaedros de oxígenos, y cationes A (de mayor tamaño que los cationes B) que están

*Perovskita es el nombre del mineral titanato de calcio CaTiO_3 , dado en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski, y que posteriormente se generalizó para todos los cristales que toman la misma estructura.

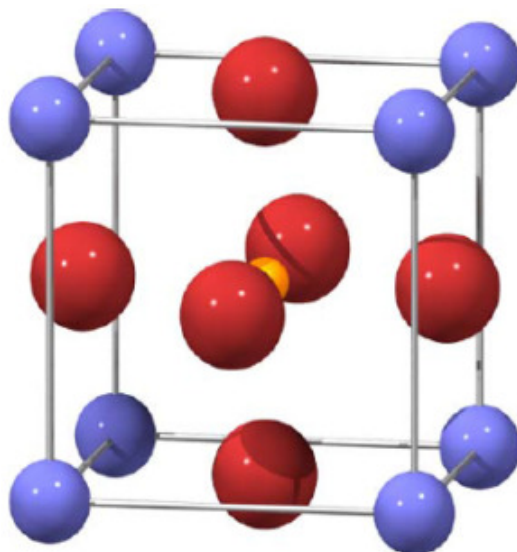


Figura 2.1: Celda unidad de la perovskita cúbica ($Pm\bar{3}m$). Las esferas violetas representan los cationes A, las esferas amarillas los cationes B, mientras que las esferas rojas representan los oxígenos conformando un octaedro.

Átomo	Coordenadas cristalinas
Catión A	(0,0,0)
Catión B	(1/2,1/2,1/2)
Anión O	(1/2,1/2,0);(1/2,0,1/2);(0,1/2,1/2)

Tabla 2.1: Posiciones atómicas en una perovskita cúbica.

XII-coordinados por los oxígenos. Muchos materiales tipo perovskita exhiben una estructura ortorrómbica distorsionada a temperatura ambiente $Pnma$ [27] o $Pbnm$ [28, 29]. En la Figura 2.2 se puede ver la estructura distorsionada (el tamaño es el doble con respecto al correspondiente a la celda cúbica) y las posiciones especiales para la distorsión $Pnma$ están dadas en la Tabla 2.2.

Una distorsión aún mayor es posible, resultando en una estructura romboédrica correspondiente al grupo espacial $R\bar{3}c$ [26, 30, 31]. Para el tipo $A^{+3}B^{+3}O_3$ (por ej. $LaAlO_3$) la estructura más simétrica observada es romboédrica ($R\bar{3}c$), la cual involucra una rotación de los octaedros BO_6 respecto de la estructura cúbica. Sin embargo, el alejamiento de la simetría cúbica perfecta es pequeño [32]. La estructura romboédrica está ilustrada en la Figura 2.3, las posiciones correspondientes se dan en la Tabla 2.3.

Una forma de describir la estructura de una perovskita ideal es considerar a los octaedros BO_6 unidos entre sí a través de los iones oxígeno, y cationes intersticiales A; como es discutido por Hines *et al.* [33]. En una perovskita cúbica idealizada, usando un modelo

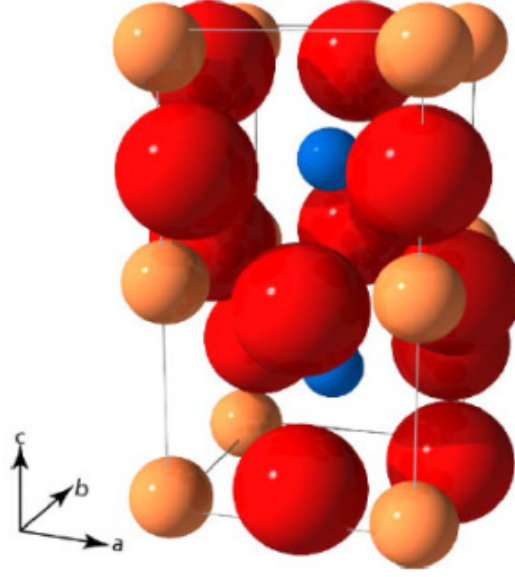


Figura 2.2: *Celda unidad ortorrómbica (Pnma). Las esferas azules representan los cationes A, las esferas color naranja los cationes B. Las rojas representan los iones oxígeno.*

de esferas rígidas, cada catión tiene el tamaño perfecto para estar en contacto puntual con un anión oxígeno; de esta manera los radios iónicos de los constituyentes se pueden relacionar según:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.1)$$

donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los cationes del sitio A, B y del anión oxígeno respectivamente. Sin embargo, al disminuir el tamaño del catión A, se llegará a un punto en el cual los cationes serán demasiado pequeños para mantenerse en contacto con los iones O en la estructura cúbica. Esto da lugar a que las ligaduras B-O-B se desalíen, rotando los octaedros BO_6 con la finalidad de mantener la distancia entre los iones O y

Sitio	Coordenadas
Catión A	$\pm[(u,v,1/4);(1/2-u,v+1/2,1/4)]$
Catión B	$(1/2,0,0);(1/2,1/2,0);(0,0,1/2);(0,1/2,1/2)$
Anión O_1	$\pm[(m,n,1/4);(1/2-m,n+1/2,1/4)]$
Anión O_2	$\pm[(x,y,z);(1/2-x,y+1/2,1/2-z);(-x,-y,z+1/2);(x+1/2,1/2-y,-z)]$

Tabla 2.2: *Posiciones atómicas en una perovskita ortorrómbica. Los parámetros u , v , m y n dependen de la estructura particular considerada.*

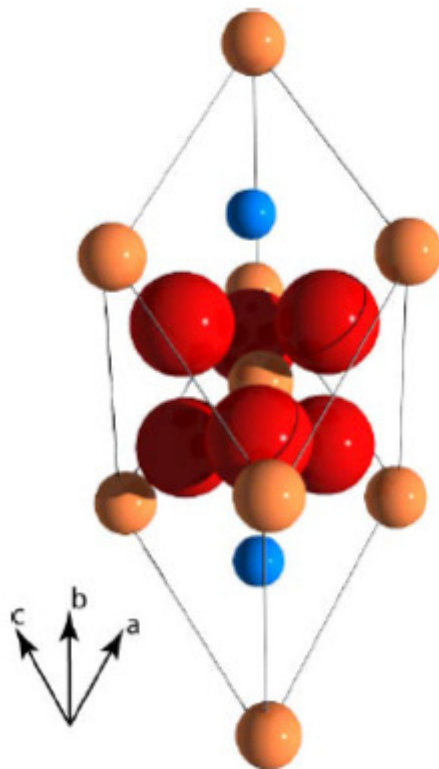


Figura 2.3: *Celda unidad romboédrica ($R\bar{3}c$). Las esferas azules representan los cationes A, las esferas anaranjadas los cationes B. Las rojas representan los iones oxígeno O.*

los cationes de los sitios A [33]. Para cuantificar esta distorsión, en la ecuación anterior se debe introducir una constante t de la siguiente manera:

$$R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (2.2)$$

La constante t es conocida como el factor de tolerancia, fue definida por Goldschmidt en 1926 [34], y puede ser utilizada como una medida del grado de alejamiento de la estructura de una perovskita ideal cúbica. Con esta definición, al acercarse la estructura a aquella correspondiente a la simetría cúbica, el valor del factor de tolerancia tiende a la unidad [35]. Esta transición de una fase cúbica a una ortorrómbica se muestra en la Figura 2.4. Las distorsiones típicas de las perovskitas, que mantienen el número de coordinación con el oxígeno de los sitios A y B, involucran una inclinación de los octaedros BO_6 alrededor de uno o más ejes de simetría, un desplazamiento anti-paralelo correlacionado de los cationes A o B de su sitio de simetría cúbica o alguna combinación de ambos fenómenos [28].

El valor de la inclinación se relaciona con el tamaño de los cationes A y B, como lo cuantifica el factor de tolerancia. A medida que el radio del catión A decrece y/o se incrementa el del catión B, el factor de tolerancia disminuye. En la familia de las perovskitas, esto viene asociado con la rotación de los octaedros que dan lugar a estructuras de menor simetría (en particular, en este caso da lugar a una estructura ortorrómbica de

Sitio	Coordenadas
Catión A	(0,0,1/4)
Catión B	(0,0,0)
Anión O	(x,0,1/4)

Tabla 2.3: *Posiciones atómicas en una perovskita romboédrica. Las coordenadas están basadas en ejes hexagonales.*

grupo espacial $Pnma$). Hines *et al.* [33] ha encontrado una correlación entre la estructura cristalina y el factor de tolerancia, sugiriendo que la perovskita cristaliza cúbica si $0.9 < t < 1$, mientras que para el rango $0.75 < t < 0.9$, resulta una estructura ortorrómbica.

2.2 Manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

En el caso de la manganita de valencia mixta objeto de esta tesis, el sitio B es ocupado por el manganeso (Mn), un metal de transición 3d. En el sitio A se ubica un elemento perteneciente al grupo de tierras raras, el lantano (La) o un elemento alcalinoterreo, el estroncio (Sr). Consecuentemente se obtiene el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, en donde x representa el grado de dopaje del elemento Sr. Esta tesis está focalizada en el estudio del rango de composición $0.2 < x < 0.5$, en donde dicho compuesto presenta una serie de características de interés tecnológico como las mencionadas en el capítulo anterior. El catión La/Sr es similar en tamaño al anión oxígeno O, mientras que el Mn es un catión más pequeño VI-coordinado con el oxígeno. Los valores de los radios iónicos efectivos de los elementos presentes pueden verse en la Tabla 2.4, extraída de la Ref. [36].

Ion	Número de Coordinación	Radio Iónico Efectivo
La^{+3}	XII	1.36
Sr^{+2}	XII	1.44
Mn^{+3}	VI	0.645
Mn^{+4}	VI	0.530
O^{-2}	II	1.35

Tabla 2.4: *Radios iónicos efectivos de Shannon ($\text{\AA}$).*

Se ha estudiado extensivamente el efecto de reemplazar una proporción del elemento

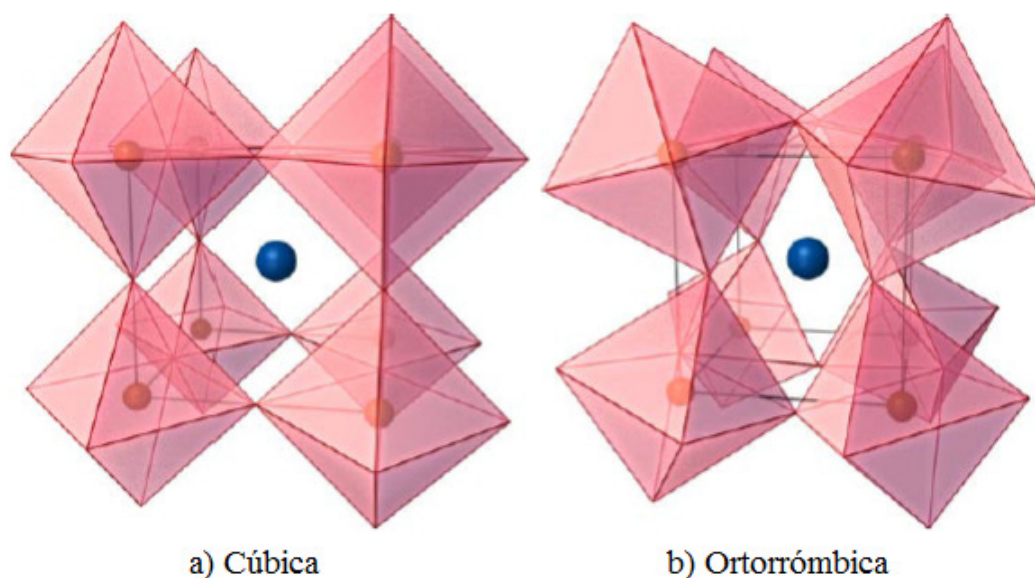


Figura 2.4: *Distorsión de la estructura cúbica (a) a la estructura ortorrómbica (b). El catión A se representa por la esfera azul, los octaedros se ilustran con sus caras y aristas definidas, sin explicitar los iones oxígeno (que se ubican en los vértices). El catión B está representado por la esfera amarilla y se encuentra dentro de los octaedros.*

A por un catión divalente como Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , etc.; resultando un óxido mixto. El efecto de realizar este reemplazo es modificar el estado de valencia de una proporción equivalente de iones Mn^{+3} , teniendo así una relación $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ directamente dada por el grado de dopaje. Como veremos más adelante, ésto da lugar a un diagrama de fases muy rico que presenta diversos ordenamientos estructurales, magnéticos y electrónicos.

El compuesto terminal sin dopaje LaMnO_3 tiene una estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial $Pbnm$ con un factor de tolerancia aproximadamente igual a 0.89). El estado fundamental corresponde a un aislante antiferromagnético tipo A, con ordenamiento orbital. Dentro de un mismo plano de manganesos, los espines están acoplados en forma ferromagnética, mientras que las capas dentro de la estructura ortorrómbica se acoplan antiferromagnéticamente. La celda unidad ortorrómbica está relacionada con la celda cúbica de la perovskita según $a_O = \sqrt{2} a_C$, $b_O = \sqrt{2} a_C$, $c_O = 2 a_C$. Los parámetros de red ortorrómbicos satisfacen la relación $c_O / \sqrt{2} < a_O < b_O$. En cambio, el compuesto dopado $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cristaliza en una celda ortorrómbica distorsionada (grupo de simetría espacial $D_{2h}^{16} - Pbnm$) o romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$) dependiendo del nivel de dopaje [37]. La distorsión introducida por el desajuste de tamaño del catión dopante se alivia mediante una rotación cooperativa de los octaedros MnO_6 alrededor de los ejes $\langle 001 \rangle$ y una inclinación según los ejes $\langle 110 \rangle$. De esta manera, la cadena de octaedros enlazados por sus puntas forma una estructura en zigzag a lo largo de las direcciones $\langle 001 \rangle$. Los iones La^{+3} y Sr^{+2} son desplazados de sus posiciones ideales de acuerdo a la distorsión de los octaedros. Debido a esta estructura en zigzag, la celda unidad debe duplicarse en su dimensión correspondiente al eje fuera del plano basal (eje c) respecto a la estructura de la perovskita cúbica, para dar lugar a que se acomode la distorsión mencionada.

Un estudio exhaustivo de la compatibilidad estructural de las distorsiones en compuestos tipo perovskitas fue realizado por Glazer, quien determinó la existencia de un total de 23 diferentes patrones de rotación posibles [38]. Además, propuso una notación que permite clasificar a toda la familia de compuestos en función de los ejes alrededor de los cuales se produce la inclinación. La conectividad de los octaedros BO_6 en la estructura perovskita restringe las rotaciones de los octaedros adyacentes. Lógicamente, puede concluirse que la rotación de un octaedro alrededor de un determinado eje requiere que octaedros adyacentes sobre direcciones perpendiculares a dicho eje roten en sentido contrario alrededor del mismo. En la Figura 2.5 se ilustra esquemáticamente un sistema octaédrico sin rotación relativa, con rotación en fase y con rotación en contrafase con respecto al eje cristalino c . Dentro de esta clasificación, el compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ con celda romboédrica presenta rotaciones en contrafase a lo largo de los ejes cúbicos (de acuerdo a la notación de Glazer, grupo $a^-a^-a^-$). El compuesto terminal LaMnO_3 , en cambio, tiene rotaciones en fase y contrafase para los distintos ejes (grupo $a^+b^-b^-$). En la Tabla 2.5, extraída de la Ref. [39], se enumeran los distintos sistemas de rotación de Glazer encontrados en perovskitas. Ciertos sistemas dan lugar a grupos espaciales de simetría idénticos, lo que reduce el número a 15 patrones simples de rotación que generan 15 grupos espaciales centrosimétricos, los 8 restantes no han sido hasta la fecha observados experimentalmente [40].

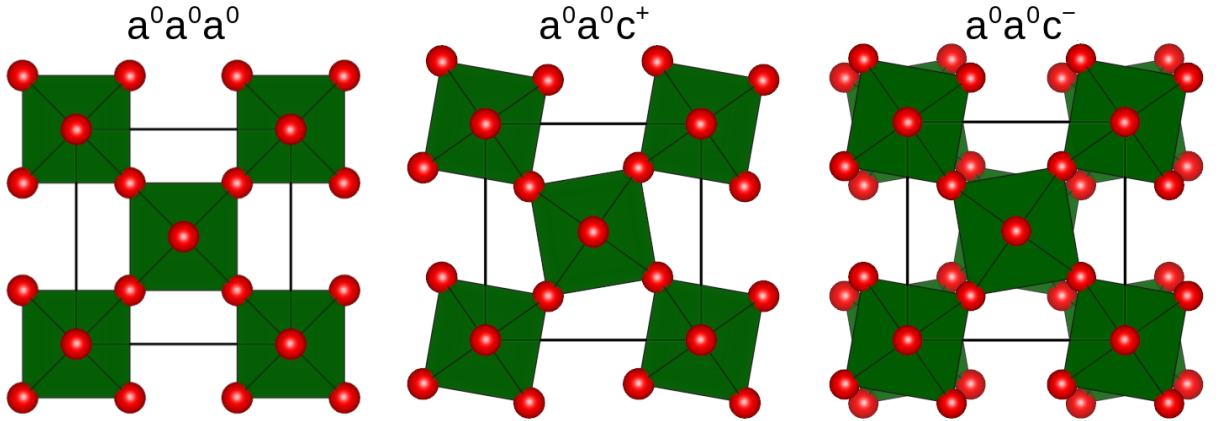


Figura 2.5: *Patrones de distorsión de Glazer. Vista perpendicular al eje cristalográfico "c" de un sistema octaédrico con distintos patrones de distorsión de Glazer. El plano posterior de octaedros solamente es visible en el caso de una rotación en contrafase ($a^0a^0c^-$).*

2.3 Estructura electrónica

Los niveles electrónicos que participan activamente en la estructura electrónica de las manganitas son esencialmente aquellos provenientes de los orbitales 3d del Mn y los orbitales 2p del O. En la estructura cúbica, los cinco estados orbitales 3d degenerados de un átomo aislado de Mn se separan debido al campo cristalino octaédrico generado por el entorno de iones oxígeno. Este desdoblamiento da lugar a un triplete de menor energía

Notación de Glazer	Grupo espacial	Simetría puntual	Ejemplo conocido
$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$ (221) $Z = 1$	$m\bar{3}m$ (O_h)	SrTiO ₃
$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$ (127) $Z = 2$	$4/mmm$ (D_{4h})	CsSnI ₃ (351-425 K)
$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$ (139) $Z = 8$	$4/mmm$ (D_{4h})	—
$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$ (204) $Z = 8$	$m\bar{3}$ (T_h)	Ca _{0.25} Cu _{0.75} MnO ₃
$a^+b^+c^+$	I/mmm (71) $Z = 8$	mmm (D_{2h})	—
$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$ (140) $Z = 4$	$4/mmm$ (D_{4h})	SrTiO ₃ (< 110 K)
$a^0b^-b^-$	$Imma$ (74) $Z = 4$	mmm (D_{2h})	PrAlO ₃ (151-205 K)
$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$ (167) $Z = 4$	$\bar{3}m$ (D_{3h})	LaNiO ₃
$a^0b^-c^-$	$C2/m$ (12) $Z = 4$	$2/m$ (C_{2h})	PrAlO ₃ (< 135 K)
$a^-b^-b^-$	$C2/c$ (15) $Z = 4$	$2/m$ (C_{2h})	Pb ₂ TmSbO ₆
$a^-b^-c^-$	$P\bar{1}$ (2) $Z = 2$	$\bar{1}$ (C_i)	WO ₃ (230-300 K)
$a^0b^+c^-$	$Cmcm$ (63) $Z = 8$	mmm (D_{2h})	SrZrAlO ₃ (973-1103 K)
$a^+b^-b^-$	$Pnma$ (62) $Z = 4$	mmm (D_{2h})	LaMnO ₃
$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$ (11) $Z = 4$	$2/m$ (C_{2h})	GaLiBr ₃
$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$ (137) $Z = 8$	$4/mmm$ (D_{2h})	CaFeTi ₂ O ₃

Tabla 2.5: *Distintos sistemas de Glazer encontrados en perovskitas. El grupo espacial, las simetrías puntuales, el número de fórmulas unidad Z y ejemplos de compuestos experimentales conocidos se listan para cada patrón de rotación. (—) indica que no se conoce aún dicho sistema.*

(orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx}) a los que se refiere usualmente como orbitales t_{2g} y un doblete de mayor energía (orbitales $d_{x^2-y^2}$ y $d_{z^2-r^2}$), llamados e_g . Esta separación se denomina de campo cristalino y es identificada como CF por sus siglas en inglés de *crystal field*. Los orbitales e_g poseen mayor energía que los t_{2g} debido a su alineamiento con los orbitales 2p del oxígeno, lo que da lugar a una mayor repulsión coulombiana respecto a otras direcciones espaciales. La diferencia de energía entre ambos niveles es $\Delta_{CF} = 10 Dq \approx 1 \text{ eV}$ [†], en donde la energía de los estados e_g es 6Dq veces mayor que la energía fundamental, mientras que los estados t_{2g} se encuentran 4Dq por debajo del estado fundamental degenerado. En el caso de las manganitas dopadas, la valencia de los iones Mn puede ser Mn⁺³ o Mn⁺⁴, y como mencionamos anteriormente, la fracción relativa de cada uno de ellos está controlada por el dopaje del catión divalente (Sr⁺²). La concentración de huecos en la

[†]D es el parámetro cristalino y $q \sim \langle r^4 \rangle$, donde r es la distancia interatómica promedio.

banda t_{2g} también viene dada por el dopaje x . Para $x < 0.5$, los conductores son huecos, mientras que para $x > 0.5$ los mismos son electrones con una concentración $(1 - x)$, como ha sido determinado por mediciones de efecto Hall [41]. Notablemente, la determinación de la densidad de portadores por efecto Hall arroja valores mucho mayores a x y una razón probable de este desacuerdo es el empleo de la resistencia Hall en su cálculo (la ampliamente conocida ecuación $R_H = -1/nec$ es válida solamente dentro del modelo del electrón libre, que no constituye una buena aproximación para las manganitas).

Cuando la simetría cristalina es menor que la cúbica, la deformación de los octaedros conlleva la ruptura de la degeneración de los niveles t_{2g} y e_g como se ilustra en la Figura 2.6, para el caso del ion Mn^{+3} . El acoplamiento de Hund favorece la población de los niveles t_{2g} con tres electrones con espín paralelo, generando un estado de espín total $S = 3/2$; mientras que el nivel e_g puede o no contener un electrón dependiendo de la valencia del ion Mn. La presencia de un electrón en el nivel e_g , estado de espín total $S = 2$, produce una deformación estructural que se puede analizar como una compresión o elongación axial del octaedro MnO_6 . Este efecto se conoce como distorsión de Jahn-Teller (JT) y es esperable en sistemas con una configuración electrónica d^4 o d^7 de los cationes B. En el sistema bajo estudio, es aplicable a los iones Mn^{+3} e implica un desdoblamiento de los niveles e_g , disminuyendo la simetría de los orbitales 3d de cúbica hacia ortorrómbica. El teorema de Jahn-Teller establece que un sistema que tenga un estado fundamental degenerado, se deformará espontáneamente para disminuir su simetría, a menos que la degeneración sea simplemente de espín [42]. En la Figura 2.7 se muestran los modos de distorsión Q_2 y Q_3 , que están asociados a la ruptura de la degeneración de los niveles e_g del Mn^{+3} , para $Q_2 > 0$ y $Q_3 > 0$. El modo Q_1 es la distorsión que ocurre debido a la diferencia de radios iónicos del Mn^{+3} y Mn^{+4} (ver Tabla 2.4), conocido como *breathing mode*. Debido a que los octaedros comparten las esquinas para formar una red tridimensional se da lugar a una interacción entre los modos de distorsión mencionados y los orbitales electrónicos, conocida como distorsión Jahn-Teller cooperativa. Consecuentemente, cuando los portadores de carga viajan a través de la red cristalina lo hacen con una distorsión asociada, es decir que forman polarones.

En las manganitas, el nivel e_g está fuertemente hibridizado con el nivel 2p de los oxígenos primeros vecinos y constituyen los niveles activos para la conducción electrónica. La incorporación de iones divalentes en el sitio A trae aparejada la presencia de iones Mn^{+4} y por ende de vacancias de electrones o “huecos” en los orbitales e_g del cristal. Esto permite que los electrones e_g sean itinerantes. Por otro lado, los electrones t_{2g} (menos hibridizados con los estados 2p del O y estabilizados por el desdoblamiento del campo cristalino) se mantienen siempre localizados por efecto de la correlación fuerte de Hund, resultando en una polarización de espín $3/2$.

2.4 Interacciones magnéticas

Las propiedades magnéticas de las manganitas están, en gran medida, gobernadas por interacciones de intercambio entre los espines del ion Mn. Podemos distinguir fundamentalmente dos tipos de interacciones de intercambio magnético en las manganitas. Las mismas son conocidas como doble intercambio y superintercambio. Se considera que el

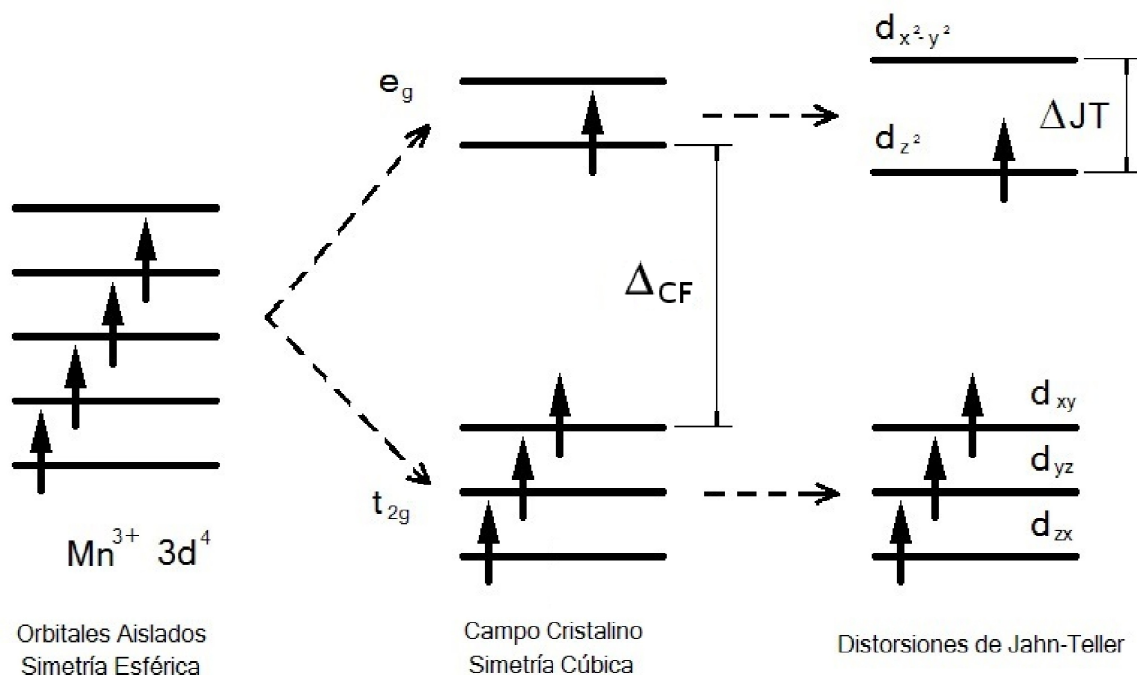


Figura 2.6: Desdoblamiento de los orbitales d bajo la influencia del campo cristalino (Δ_{CF}) y las distorsiones de Jahn-Teller (Δ_{JT}). Modificado de la Ref. [43].

orden magnético fundamental de las manganitas depende de la competencia entre estas interacciones.

2.4.1 Superintercambio

En estos sistemas existe un acoplamiento de superintercambio (SE, por las siglas en inglés de *Super Exchange*) antiferromagnético entre los niveles t_{2g} de los iones Mn primeros vecinos. Las interacciones de superintercambio pueden entenderse mediante una serie de “reglas” propuestas por Goodenough [44, 45, 46], que permiten definir el acoplamiento entre iones $Mn^{+3} - Mn^{+3}$ mediados por orbitales $2p$ y fuertemente dependientes de la orientación relativa de los orbitales e_g . En particular, un esquema de las reglas que permiten explicar el ordenamiento magnético del compuesto terminal $LaMnO_3$ se muestra en la Figura 2.8. El ordenamiento antiferromagnético presente en algunas estructuras perovskitas (como por ejemplo en el compuesto $LaMnO_3$) se logra explicar correctamente mediante las interacciones de superintercambio. El superintercambio ferromagnético $Mn_{3d}^{+3} - O_{2p} - Mn_{3d}^{+3}$ es más fuerte dentro de los planos de la red, mientras que los iones Mn de planos adyacentes se acoplan antiferromagnéticamente.

2.4.2 Doble intercambio

El mecanismo de doble intercambio (DE, por sus siglas en inglés de *Double Exchange*) permite describir el movimiento de los portadores de carga en las manganitas debido a la generación de un estado de espín polarizado e históricamente ha sido explicado de dos

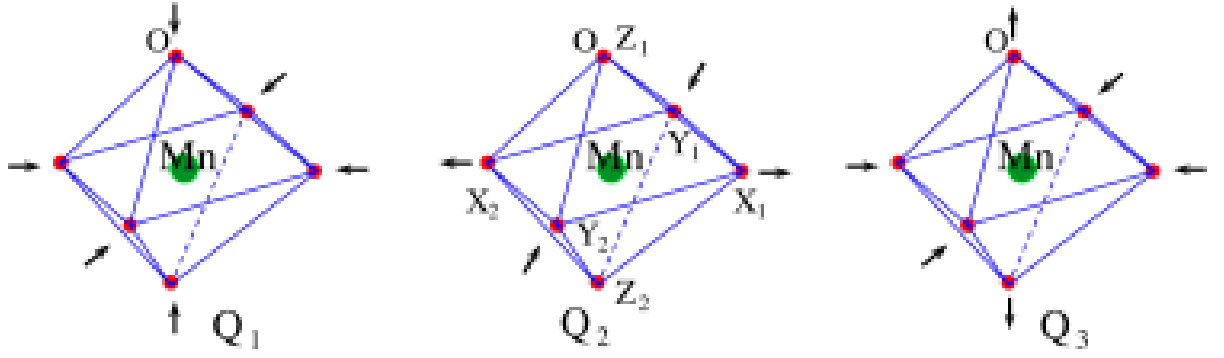


Figura 2.7: *Modos de distorsión de Jahn Teller para el ion Mn^{+3} (d^4) en un campo octaédrico débil. Q_1 modo simétrico, no reduce la simetría del campo cristalino. Q_2 modo ortorrómbico y Q_3 modo tetragonal.*

maneras diferentes. La primera versión de la teoría de doble intercambio[‡] fue introducida por Zener [47, 48, 49] en 1951 y ofrece una descripción cualitativa del origen del ferromagnetismo, estableciendo que los electrones de conducción mantienen su orientación de espín al moverse por el cristal. Zener supuso la transferencia electrónica entre dos iones Mn adyacentes como la transferencia de un electrón de uno de dichos manganesos hacia el ion oxígeno intermedio, y simultáneamente el traspaso de un electrón de este oxígeno central al otro ion Mn. Esto daría lugar a dos estados degenerados en energía:

$$\phi_1 : Mn^{+3}O^{-2}Mn^{+4}$$

$$\phi_2 : Mn^{+4}O^{-2}Mn^{+3}$$

Naturalmente, el acoplamiento que supone la transferencia electrónica rompe la degeneración y el sistema resuena entre los estados ϕ_1 y ϕ_2 si los espines del *core* (niveles t_{2g}) están alineados en forma paralela, dando lugar a una estado fundamental ferromagnético metálico. Zener estimó que la brecha entre los estados degenerados viene dada por la temperatura de transición ferromagnética ($k_B T_C$) y usando argumento puramente clásico predijo que la conductividad eléctrica debe estar dada por:

$$\sigma \approx \frac{x e^2 T_C}{a h T} \quad (2.3)$$

donde a es la distancia Mn-Mn y x la fracción de iones Mn^{+4} , es decir, el dopaje con un catión divalente en el sitio A. Esta estimación tuvo un acuerdo cualitativo con los resultados experimentales.

[‡]La denominación “doble intercambio” se originó a partir de las descripciones propuestas por Zener. La transferencia de los electrones e_g del ion Mn^{+3} al Mn^{+4} fue primeramente considerada un proceso de una sola etapa, sin embargo, un salto directo no es muy probable por la presencia del O^{-2} intermedio. Teniendo ésto en cuenta, Zener propuso que el proceso puede ser llevado a cabo por una transferencia de carga simultánea desde el ion O^{-2} al Mn^{+4} , y desde el Mn^{+3} al O^{-2} (es decir, es un doble intercambio de electrones con idéntico espín).

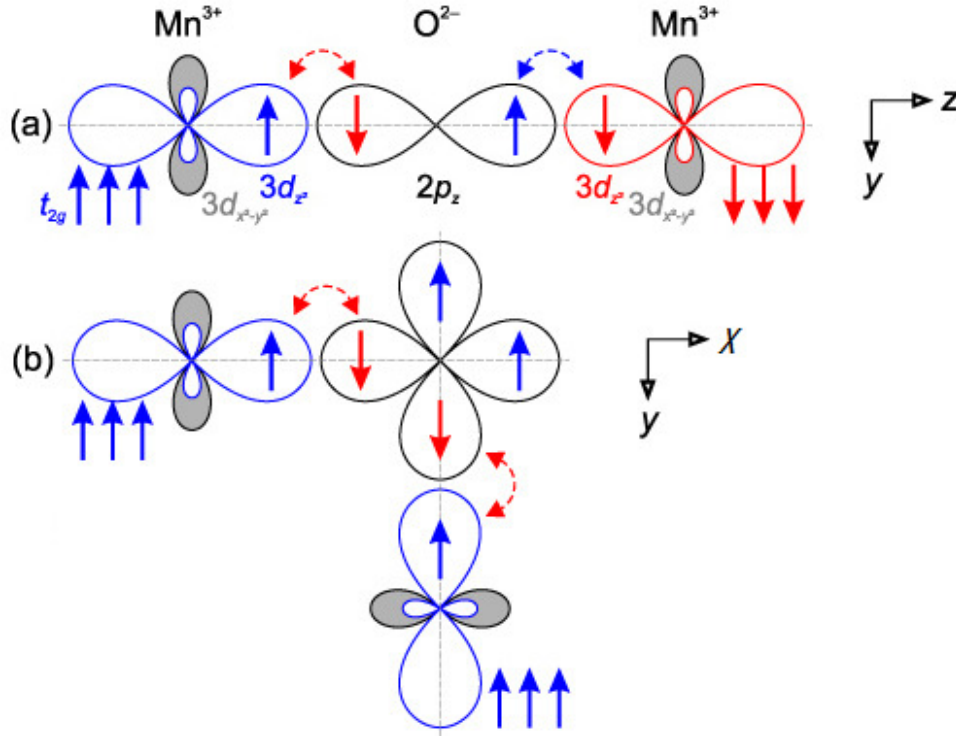


Figura 2.8: Reglas de Goodenough ilustradas para el intercambio magnético entre el orbital $3d_{z^2-r^2}$ de dos iones Mn^{+3} mediado por el orbital $2p_z$ del ion O^{-2} (este caso se presenta en $LaMnO_3$). El orbital $3d_{x^2-y^2}$ del Mn^{+3} se muestra sombreado de gris. El core spin $S = 3/2$ de los 3 orbitales t_{2g} está simbolizado con una flecha triple. Dependiendo de la ocupación electrónica, la interacción da lugar a un acoplamiento resultante (a) antiferromagnético o (b) ferromagnético.

En los óxidos de metales de transición (donde se encuentran incluidas las manganitas), estos electrones provienen de capas 3d incompletas. Supongamos que tenemos un ion Mn^{+3} y otro Mn^{+4} que están conectados a través de un ion O^{-2} (el electrón e_g del ion Mn^{+3} contribuye a la conductividad del óxido); el espín de este electrón e_g será en primera medida paralelo a los espines de los electrones de las capas más internas de los orbitales t_{2g} , debido a las reglas de Hund. Una de las hipótesis del modelo es considerar el acoplamiento de Hund J_H muy grande (se toma el límite $J_H \rightarrow \infty$). Si este electrón se mueve hacia el ion Mn^{+4} a través del O^{-2} , teniendo en cuenta la hibridización de los orbitales mencionada anteriormente, la energía total del sistema se incrementará debido al acoplamiento de Hund en el caso que el Mn^{+4} tenga una orientación de espín distinta.

El resultado de esta interacción es que los electrones de conducción favorecen el ferromagnetismo para reducir su energía cinética. De esta manera, por ejemplo, una anomalía observada en la conductividad eléctrica de manganitas en la fase ferromagnética [1], pudo ser explicada con éxito. Un esquema que ilustra el mecanismo de DE se muestra en la Figura 2.9.

Un estudio de carácter más cuantitativo realizado por Anderson y Hasegawa [50], dentro del marco de la teoría de perturbaciones, formalizó las ideas de Zener. Ellos calcularon la interacción de un par de iones Mn con un espín genérico $\vec{S}$ a partir de un

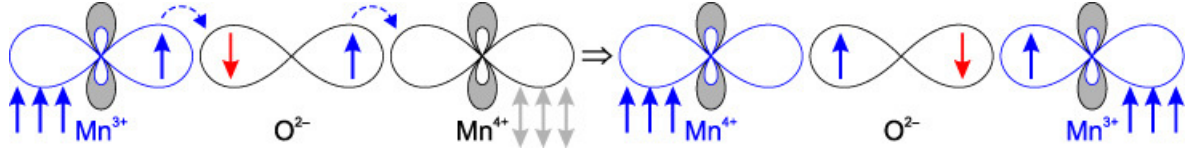


Figura 2.9: Mecanismo de doble intercambio entre los orbitales $3d_{z^2-r^2}$ de iones Mn^{+3} y Mn^{+4} , mediados por el orbital $2p_z$ del ion O^{-2} (este caso se presenta en $La_{1-x}Sr_xMnO_3$). El orbital $3d_{x^2-y^2}$ del Mn^{+3} se muestra sombreado de gris. El espín $S=3/2$ de los tres orbitales t_{2g} está simbolizado con una flecha triple. La interacción resultante es ferromagnética, vía el electrón itinerante del ion Mn^{+3} .

modelo semiclásico (ver Figura 2.10) e introdujeron el valor de la amplitud de la integral de salto t , que refleja la movilidad electrónica. Propusieron además que la transferencia electrónica del Mn^{+3} al Mn^{+4} ocurría de una a la vez, no simultáneamente como sugería Zener. Un resultado fundamental de este modelo es la dependencia de la amplitud efectiva de la integral de salto con el ángulo θ entre el espín de los electrones t_{2g} (considerados como espines clásicos) de los manganesos vecinos, es decir $\vec{S}_1$ y $\vec{S}_2$.

$$t_{ef} = t \times \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.4)$$

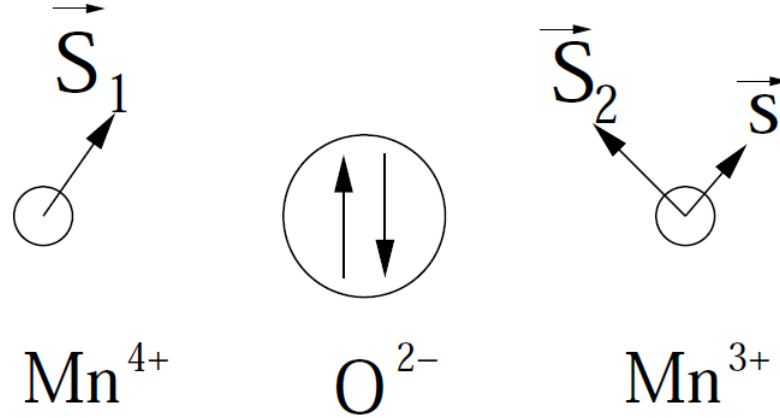


Figura 2.10: Modelo de doble intercambio propuesto por Anderson y Hasewaga [50], en donde los espines $\vec{S}$ son grandes, por ende se le asigna una dirección espacial definitiva y son tratados como vectores clásicos.

Este resultado puede ser directamente generalizado a más de dos iones Mn, dando lugar al siguiente Hamiltoniano modelo:

$$H = t \sum_{ij} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) d_i^\dagger d_j \quad (2.5)$$

O, en forma equivalente:

$$H = -t \sum_{i \neq j} \frac{1}{S} \sqrt{\frac{S^2 + \vec{S}_i \vec{S}_j}{2}} d_i^\dagger d_j \quad (2.6)$$

donde i y j son los índices correspondientes a primeros vecinos y $d_i^\dagger$ (d_i) es el operador de creación (destrucción) de un electrón en el sitio i con espín paralelo a $\vec{S}_i$. Entre las conclusiones más importantes de este desarrollo, se debe mencionar el resultado de que este acoplamiento tiene diferencias fundamentales con el mecanismo de superintercambio. Ambos (super intercambio y doble intercambio) son acoplamientos indirectos, sin embargo el mecanismo de interacción es distinto. Aunque siempre un ion no magnético es intermediario en la interacción, el oxígeno para las manganitas, en el superintercambio el acoplamiento se da a raíz de procesos de intercambio virtual mientras que en el doble intercambio es la conducción de portadores lo que da lugar a la interacción. Como ya mencionamos, en el modelo de doble intercambio la degeneración del sistema se debe a la existencia de iones Mn con diferente estado de oxidación, sin embargo en el superintercambio solamente encontramos estados excitados degenerados.

Los orbitales 2p de los oxígenos actúan como intermediarios en la transferencia electrónica entre los manganesos. Teniendo esto en cuenta, es intuitivo considerar que la amplitud de la integral de salto también debe depender del ángulo γ subtendido entre la unión Mn-O-Mn (debido a que la eficiencia en la transferencia de electrones depende de la superposición de los orbitales involucrados). La superposición se maximiza cuando $\gamma = 180^\circ$ debido a la linealidad de los orbitales 2p. La importancia del ángulo γ conlleva la definición de un importante factor geométrico que ya ha sido mencionado, el factor de tolerancia. En general, la localización (carácter aislante) o la deslocalización (carácter metálico) de los electrones e_g influye en el valor de t al modificar la distancia promedio del enlace Mn-O (efectivamente, el dopaje químico modifica la red cristalina debido a la diferencia en el radio iónico del dopante). Un sistema con simetría cúbica resulta tener un valor del factor de tolerancia $t = 1$ y $\gamma = 180^\circ$. Al ubicar en un sitio A un catión de menor tamaño, disminuye la distancia A-O y el efecto más notorio es la disminución del ángulo γ , acompañado de una disminución relativamente menor de la distancia Mn-O. Como también se demuestra experimentalmente, esto reduce la probabilidad de transferencia de carga [51, 3, 52, 53]. En función de la composición química, el ángulo γ puede variar en el rango de 150° a 180° . Esta distorsión afecta la banda de conducción, que surge a partir de la hibridización de los niveles 2p del oxígeno y los e_g del manganeso. La superposición orbital disminuye con la distorsión de los octaedros, y se ha establecido una proporcionalidad entre el ancho de banda electrónico W y γ de la forma $W \sim \cos^2 \gamma$, misma relación que se cumple con la temperatura crítica T_C [54]. La magnitud de la temperatura crítica puede ser incrementada por la presión química o equivalentemente por aplicación de una presión externa y se ha preponderado la influencia de dos parámetros: el tamaño promedio del catión A, $\langle r_A \rangle$ y su varianza $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$. El resultado más importante es que una disminución en el desorden de los cationes que ocupan el sitio A implica un incremento en la temperatura crítica, de manera que en el caso ideal (varianza nula) se obtiene una T_C tan elevada como 520 K [55].

El descubrimiento de la magnetorresistencia colosal en las manganitas dio lugar a una intensa discusión sobre la capacidad del modelo de doble intercambio para explicar las propiedades exhibidas por estos materiales. Podemos citar los trabajos de Millis *et al.* [56] y Röder *et al.* [57], en donde argumentan que este modelo no es satisfactorio para estimar el orden correcto de la temperatura crítica y demuestran que la resistividad predicha por el doble intercambio no reproduce (ni en magnitud ni en comportamiento) lo observado en experimentos. Contrariamente, proponen que debe ser tenido en cuenta un fuerte acoplamiento electrón-fonón y que la interacción de estos dos efectos logra reproducir las temperaturas críticas experimentales y el comportamiento observado de la resistividad en las cercanías de la transición magnética. Esta conjetura se basa en la observación de distorsiones de Jahn-Teller estáticas en el compuesto terminal aislante LaMnO_3 , las cuales podrían persistir frente al dopaje con un catión divalente del sitio A, pero evolucionando a un estado dinámico. De este modo, en la región ferromagnética/metálica, el ancho de banda electrónico podría enmascarar el acoplamiento electrón-fonón. Al aumentar la temperatura e ir aproximándose a la región paramagnética se produce una disminución del ancho de banda, que llevaría consecuentemente a la preponderancia de las distorsiones de la red y a la localización de los portadores en polarones. En la misma dirección, la CMR aparece de la transición ferro-paramagnética en manganitas y por ello tiene un interés primordial entender el transporte en las proximidades de este régimen. Es factible diferenciar dos tipos de manganitas en cuanto a las propiedades de transporte: aquellas que presentan una transición de metal a aislante y aquellas que presentan carácter metálico independientemente de su configuración magnética (como es el caso de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$). Particularmente, para explicar el achatamiento del pico de resistividad a raíz de la aplicación de un campo magnético es fundamental entender el incremento importante de resistencia al acercarse a la temperatura crítica desde valores inferiores. La evidencia empírica muestra que este pico es más alto al disminuir la T_C y de hecho para el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ que registra los mayores valores de temperatura de transición ($T_C \approx 350 \text{ K}$), este pico no existe y consecuentemente no hay una transición metal-aislante (ver Fig. 2.11).

Para concluir, podemos decir que aunque el modelo sencillo del DE no permite explicar fenómenos complejos como la separación de fases, la transición metal-aislante, ordenamientos orbital y de carga que ocurren en determinados óxidos de metales de transición con estructura perovskita, este mecanismo subyace en la descripción del comportamiento de las manganitas. El mismo ha sido extensamente estudiado y, dentro de ciertos rangos de aplicabilidad, se han encontrado acuerdos cualitativos con las observaciones experimentales. En este sentido, el modelo es apropiado para la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ dopada con huecos ($x < 0.5$) que es metálica en un amplio rango de temperaturas de interés, como se muestra en la Figura 2.11 (la cual incluye otro tipo de manganitas). Como el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ tiene un ancho de banda electrónico importante, esto implica una interacción de doble intercambio eficiente. Siendo un sistema en el cual los grados de libertad de la red, de espín, de carga y orbital compiten en energías equiparables, centrándose en regiones en las cuales existe preponderancia de alguno, es lo que permite el análisis con modelos más simples.

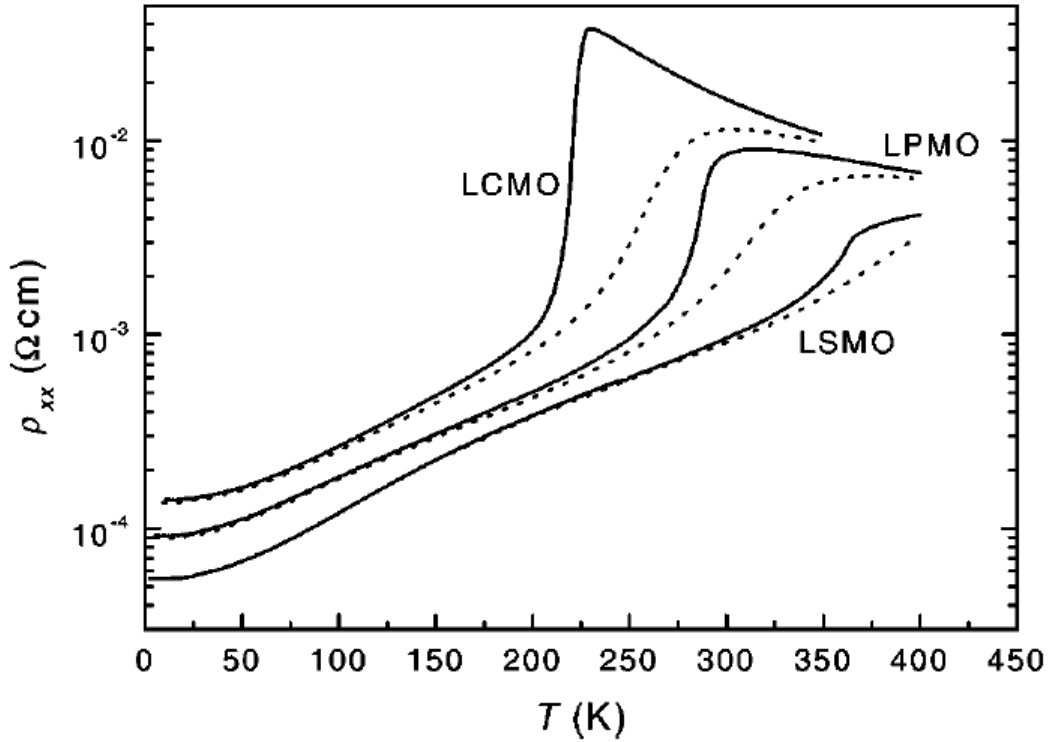


Figura 2.11: Dependencia de la resistividad con la temperatura sin campo magnético aplicado (línea continua) y bajo un campo de 7 T (línea punteada) para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67}(\text{Ca,Pb})_{0.33}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Reproducido de Lyanda-Geller et al. [58].

2.5 Diagrama de fases

Variando la composición del metal alcalinoterreo divalente en los sitios del ion La^{+3} , se obtiene un diagrama de fases con una gran variedad de estados de equilibrio. El estado fundamental de las manganitas depende básicamente de la proporción de dopantes y del promedio del radio iónico en los sitios cristalinos del $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ y del $\text{La}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$. Se observan diferentes estados fundamentales para los diversos dopajes, que incluyen metales ferromagnéticos, aislantes antiferromagnéticos, aislantes ferromagnéticos, metales antiferromagnéticos, aislantes vítreos y aislantes magnéticos cantedos. El compuesto alcanza un estado ferromagnético metálico debido al fenómeno de deslocalización de los electrones al moverse entre iones Mn^{+3} y Mn^{+4} vía los orbitales del oxígeno, conservando su espín, como lo explica el mecanismo de doble intercambio. De esta manera, podemos decir que las manganitas son materiales en los cuales los grados de libertad de carga, orbital y de espín, se encuentran fuertemente interrelacionados, dando lugar a una variedad de interesantes fenómenos que evidencian que la física involucrada es muy rica y compleja. Este hecho es evidente al observar su diagrama de fases que incluye una importante diversidad de estados de carga y magnéticos.

En la Figura 2.12 se presenta el diagrama de fases para el espectro de concentraciones ($0 < x < 1$) de la manganita bajo estudio, como función del dopaje de Sr^{+2} [59, 60, 61].

En un extremo del diagrama, el estado fundamental del compuesto terminal LaMnO_3 es un aislante antiferromagnético tipo A (un estado en el cual, en el plano horizontal los espines están acoplados ferromagnéticamente, mientras que entre capas de la estructura ortorrómbica el acoplamiento es antiferromagnético). En el otro extremo, el compuesto terminal SrMnO_3 presenta una estructura perovskita laminar con orden antiferromagnético tipo G. La compleja secuencia de fases magnéticas a bajas concentraciones se ve sumamente influenciada por las distorsiones JT cooperativas y por el régimen de ordenamiento orbital en las fases ortorrómbicas O' y O'' , respectivamente [62]. En la composición de interés, $0.2 < x < 0.5$, se presenta una región amplia con un régimen ferromagnético. Aquí, la estructura es romboédrica y se manifiesta el fenómeno de CMR. Alrededor de la composición $x=0.5$ se evidencia una evolución compleja de las fases magnéticas con la temperatura, que incluyen arreglos paramagnéticos, ferromagnéticos y no-colineales. De acuerdo a experimentos de difracción y microscopía de fuerza magnética además, se produce una coexistencia de fases cristalográficas [63, 64]. Para $x > 0.5$, surge una fase tetragonal ferromagnética metálica, la cual al disminuir la temperatura sufre una transición a una fase monoclinica con orden antiferromagnético, aunque sigue presentando carácter metálico. En dopajes $x > 0.75$ se establece una fase antiferromagnética aislante con una estructura prácticamente cúbica (factor de tolerancia muy cercano a 1) y al aumentar más aún el dopaje, la estructura perovskita ABO_3 , se vuelve inestable. Al complejo escenario expuesto, debe sumarse el hecho de que las propiedades de las manganitas son seriamente afectadas por la dimensionalidad de la muestra. Concretamente, Maritomo *et al.* [65] observa que el arreglo tridimensional $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ no presenta una transición metal-aislante, comportándose como un metal incluso por arriba de la T_C . Sin embargo, la estructura laminar de capas individuales $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ no es metálica ni ferromagnética mientras que la perovskita doble laminar $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ presenta la transición metal-aislante.

2.6 Magnetorresistencia Colosal

La magnetorresistencia ha sido una propiedad crucial para el avance de nuevas tecnologías, particularmente en el área del almacenamiento digital. Muchos materiales ferromagnéticos, incluidas las manganitas, revelan un valor considerablemente elevado (colosal) de magnetorresistencia negativa intrínseca en las proximidades de sus transiciones ferromagnéticas, o sea cerca de la temperatura de Curie. Otros compuestos que presentan esta asombrosa propiedad son algunas perovskitas dobles, los pirocloros de óxido de manganeso y hexaboruros de europio, entre otros. Ésto se debe a que alrededor de una transición ferromagnética los electrones de conducción sufren procesos de dispersión por las fluctuaciones magnéticas. Si se aplica un campo magnético, las mismas son suprimidas y en consecuencia los procesos dispersivos se reducen; dando lugar a una disminución en la resistencia eléctrica. La magnetorresistencia (MR) se define como el cambio en la resistencia eléctrica que se aprecia por la imposición de un campo magnético externo, y se la expresa usualmente como un porcentaje relativo a un valor de referencia:

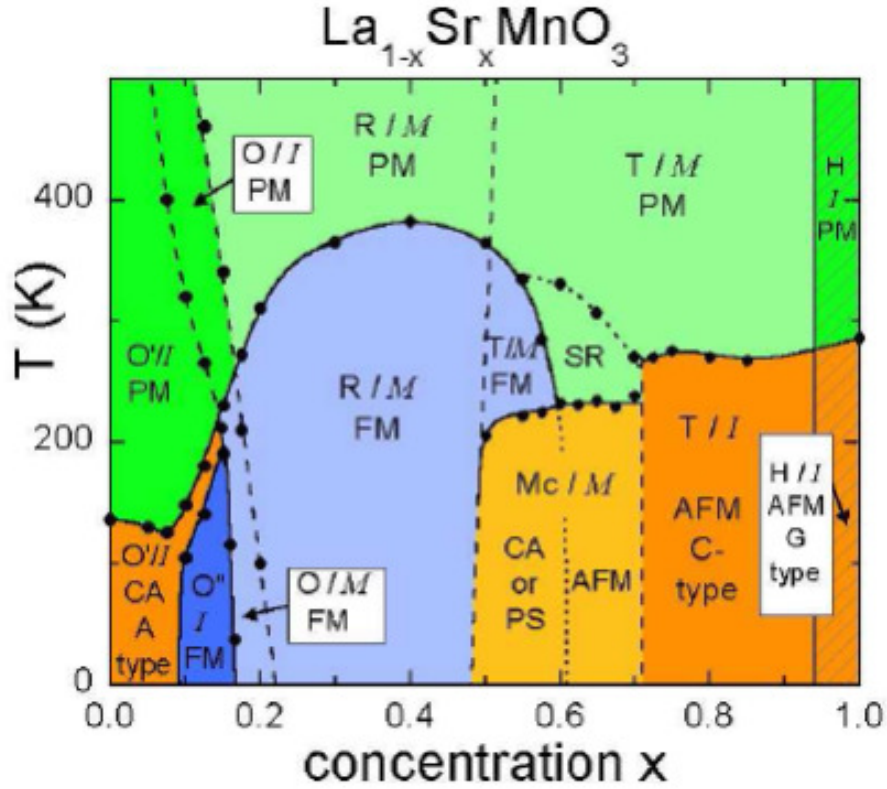


Figura 2.12: Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para el rango completo de composiciones. Se indican las estructuras cristalinas (Jahn-Teller distorsionada ortorrómbica - OII, ortorrómbica - O, ortorrómbica con ordenamiento orbital - OII, romboédrica - R, tetragonal - T, monoclinica - Mc, y hexagonal - H), así como las estructuras magnéticas (paramagnético - PM, orden de corto alcance - SR, canted order - CA, antiferromagnético - AFM, ferromagnético - FM, separación de fases - PS) y los estados de conducción electrónicos (aislante - I, metálico - M). El área rayada cercana a $x = 1$ indica la región de inestabilidad de la estructura perovskita. Extraído de la Ref. [59].

$$MR = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \times 100 \quad (2.7)$$

donde ρ_0 es la resistividad sin campo aplicado y ρ_H es la resistividad con campo aplicado. Definida de esta manera, la magnetorresistencia tiene un valor absoluto máximo de 100 %, sin embargo algunos autores normalizan su valor tomando en consideración ρ_H y reportando valores que superan los miles por ciento [66]. Los elevados valores reportados no se observan en la mayoría de los sistemas metálicos *bulk*, en los cuales y sobretodo a bajas temperaturas, la magnetorresistencia surge como consecuencia de un camino libre medio electrónico dependiente del campo magnético. Incluso en las mejores condiciones, el cambio de resistividad se limita a unos cuantos porcientos en campo magnéticos de utilidad práctica. En la Figura 2.13 se aprecia el fenómeno de la magnetorresistencia, o sea el efecto del campo magnético en la resistividad, que se produce en un rango de la transición metal-aislante. Usualmente, la intensidad del campo magnético requerido

para obtener los elevados valores de magnetorresistencia reportados en la literatura, se encuentra en el rango de varios Tesla [51]. Esto ha limitado el rango de aplicación de metrales que presentan CMR en la tecnología actual de almacenamiento de información o sensores magnéticos.

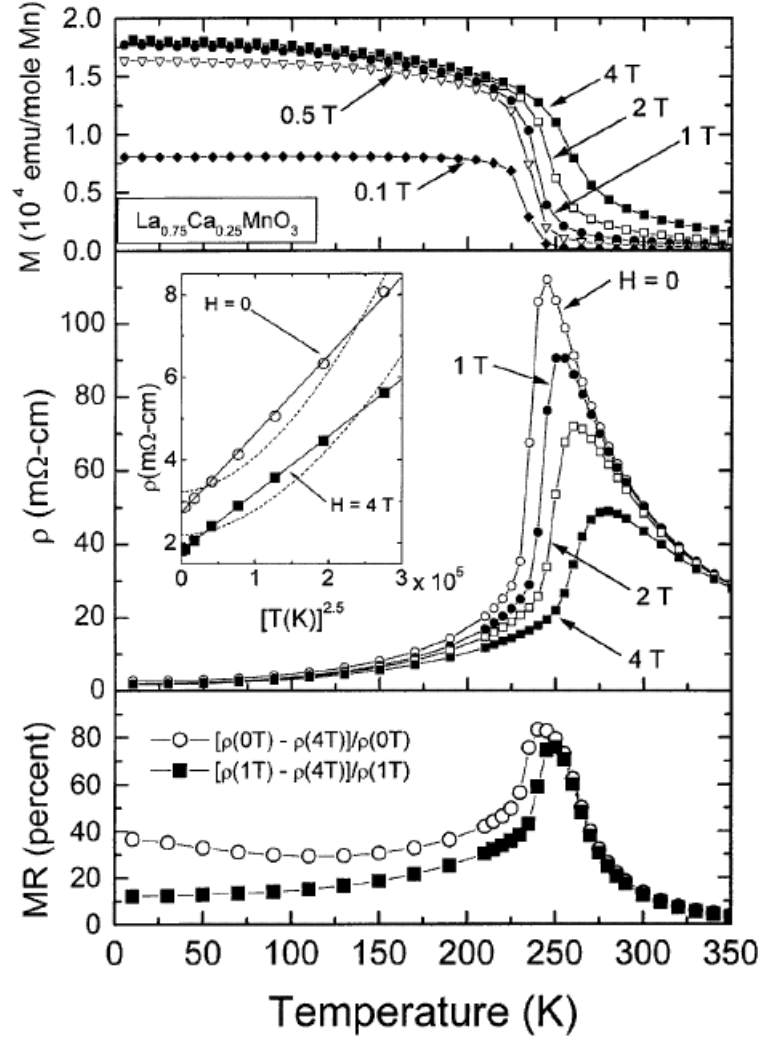


Figura 2.13: Comportamiento magnético de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. Cuadro superior: Magnetización en función de la temperatura para distintos valores de campo. Cuadro central: Resistividad en función de la temperatura. Cuadro inferior: Magnetorresistencia en función de la temperatura. Los símbolos vacíos corresponden al comportamiento de bajo campo y los símbolos llenos reflejan el comportamiento a alto campo. Reproducido de la Ref. [51].

Las causas que dan lugar a la magnetorresistencia pueden ser intrínsecas o extrínsecas. La magnetorresistencia intrínseca alcanza su valor máximo alrededor de la temperatura de transición ferro/paramagnética. Como puede verse en la Figura 2.13, esa transición magnética está acompañada por un cambio en el comportamiento de la resistencia con la temperatura, es decir, el sistema es metálico por debajo de la temperatura crítica del material T_C ($d\rho/dT > 0$) y aislante en la región paramagnética ($d\rho/dT < 0$). El

espectro de las T_C conocidas abarca desde los 15 K para EuB_6 hasta más de 500 K para algunas perovskitas dobles. En particular, las manganitas cubren un amplio rango entre 100 - 400 K. Efectos magnetorresistivos también pueden deberse a propiedades extrínsecas, por ejemplo surge espontáneamente en muestras policristalinas o con barreras creadas artificialmente, como puede verse en la Figura 2.14. En estos sistemas se han reportado dos regímenes: uno que muestra una alta magnetorresistencia a campos magnéticos bajos (≈ 100 Oe), dominado por el efecto túnel polarizado en espín entre los granos de la muestra, y otro asociado a altos campos magnéticos en donde se puede obtener una disminución de la resistencia en un amplio rango de temperaturas por debajo de T_C , ciertamente potenciado por el alto grado de polarización en espín en la fase ferromagnética a bajas temperaturas [67].

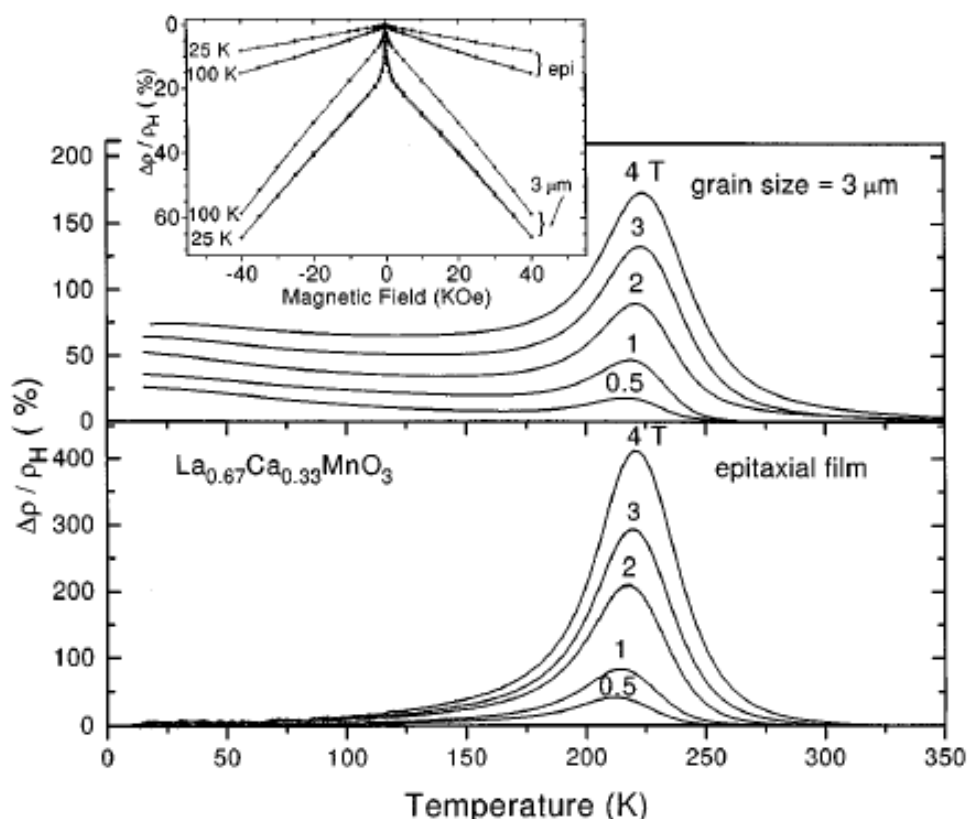


Figura 2.14: Magnetorresistencia como función de la temperatura para una película delgada y una muestra policristalina. La última presenta valores de magnetorresistencia significativos en un amplio rango de temperatura, mientras que la primera solamente expone el pico característico en T_C . En el recuadro superior se muestra la magnetorresistencia versus el campo magnético aplicado. Reproducido de la Ref. [68].

2.7 Polarización de espín

En los metales ferromagnéticos 3d como Fe o Ni, ambas bandas de espín (*up* y *down*) están ocupadas, y por lo tanto, ambos tipos de portadores de carga (mayoritarios y

minoritarios) contribuyen a la conducción eléctrica. En el caso de las manganitas, dentro del rango de composición $0.2 < x < 0.5$, el canal *down* se encuentra por encima de la energía de Fermi y completamente vacío a $T = 0$ K, presentando un comportamiento denominado medio-metálico. Al aumentar la temperatura, las fluctuaciones de espín dan lugar a un determinado peso de la banda minoritaria de conducción sobre la energía de Fermi. Otros materiales como el dióxido de cromo comparten esta propiedad, que significa comportarse como un metal para una orientación de espín dada, y como aislante para la otra (ver panel derecho de la Figura 2.15). La polarización de espín se define como el cociente:

$$P = \frac{(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})}{(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})} \quad (2.8)$$

donde $n_{\uparrow, \downarrow}$ son las densidades de carga con espín *up* y *down* en el nivel de Fermi respectivamente. Si $P = 1$, los portadores están 100 % polarizados.

En los metales, la polarización en espín de la corriente no supera el 40 % [69], mientras que en $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ se han medidos valores cercanos al 100 % [70, 71]. Esta particularidad hace que las manganitas con comportamiento medio-metálico sean candidatas ideales para aplicaciones en espintrónica y ha motivado la exploración de dispositivos diversos [72, 73].

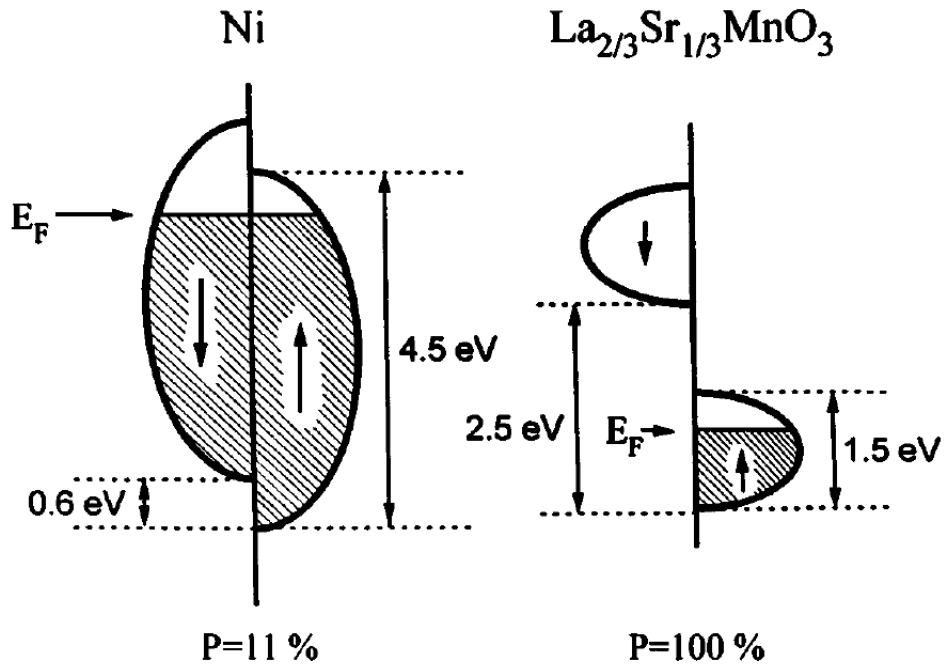


Figura 2.15: Densidad electrónica de estados a $T = 0$ K del Ni y de la manganita medio-metálica $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Se puede ver que mientras que para el Ni ambos canales de espín están parcialmente ocupados, para la manganita solo uno de ellos (*up*) está parcialmente lleno mientras que el otro estado (*down*) está vacío ya que es energéticamente menos favorable debido al acoplamiento de Hund. Reproducido de Hwang et al. [67].

2.8 Superficies e interfaces

La evidencia experimental muestra claramente que las propiedades de las manganitas (magnetorresistencia, polarización de espín, transporte, etc.) se ven modificadas en presencia de interfaces (que ocurren naturalmente en muestras policristalinas) o en barreras creadas artificialmente [74, 75]. La magnetorresistencia de muestras policristalinas presenta un incremento drástico a bajos campos magnéticos aplicados (mayor a menores temperaturas) y luego una evolución más paulatina a medida que se aumenta el campo. Los monocristales en cambio, revelan una variación lineal de la magnetorresistencia con el campo aplicado cuya pendiente aumenta con la temperatura, como se muestra en la Figura 2.16. Los dos regímenes observados en las muestras policristalinas han sido asociados con dos mecanismos diferentes gobiernan el comportamiento en cada región. La pendiente más acentuada a campos bajos debe ser consecuencia de la fácil orientación de los dominios ferromagnéticos intragranulares en la dirección del campo magnético aplicado (el efecto es mayor a menores temperaturas debido a que el desorden intragranular debe ser considerado a mayores temperaturas). Por otro lado, la pendiente de bajo ángulo que se ve a campos elevados debe estar relacionada con la mayor dificultad de orientarse los espines de las interfaces, que pueden estar restringidos por defectos estructurales [67].

En la superficie propiamente dicha y a través de los primeros planos cristalográficos de una película delgada, es esperable que se produzcan modificaciones con respecto al volumen de la estructura y en este sentido, el efecto más elemental a considerar es la ruptura de la simetría traslacional del cristal. En las manganitas, el ion Mn experimenta un campo cristalino octaédrico en su posición cristalográfica y en esta tesis nos centramos en un rango de composiciones en el cual las distorsiones de Jahn-Teller pueden despreciarse. Esto significa en principio que ambos orbitales del nivel e_g están degenerados y que el mecanismo de DE va a ser efectivo en todas las direcciones de enlace Mn-O. Sin embargo, la simetría traslacional se pierde en la superficie y la coordinación de los manganesos superficiales difiere de los que pertenecen al volumen. Particularmente, el octaedro de oxígenos alrededor del ion Mn está truncado en el caso de un plano terminal MnO_2 de una superficie (001). De igual manera, un Mn ubicado en la capa sub-superficial de una película con plano terminal LaSrO y en presencia de vacancias de oxígeno superficiales, reduce su coordinación y puede estar severamente distorsionado. Esto resulta en un desdoblamiento de los orbitales e_g , potencialmente mayor al ocasionado por el efecto Jahn-Teller registrado típicamente en manganitas de bajo dopaje ($x < 0.15$). Al existir un corrimiento de uno de los orbitales e_g desde el nivel de Fermi, el mecanismo de DE se desfavorece y puede volver a dominar un acoplamiento directo de superintercambio antiferromagnético entre los espines del *core* ($S = 3/2$). Sumado a esto, el detrimento del doble intercambio reduce la energía cinética de los electrones de conducción y puede disminuir el apantallamiento del dipolo eléctrico mediante un mecanismo de transferencia de carga entre las capas externas y el volumen de la estructura.

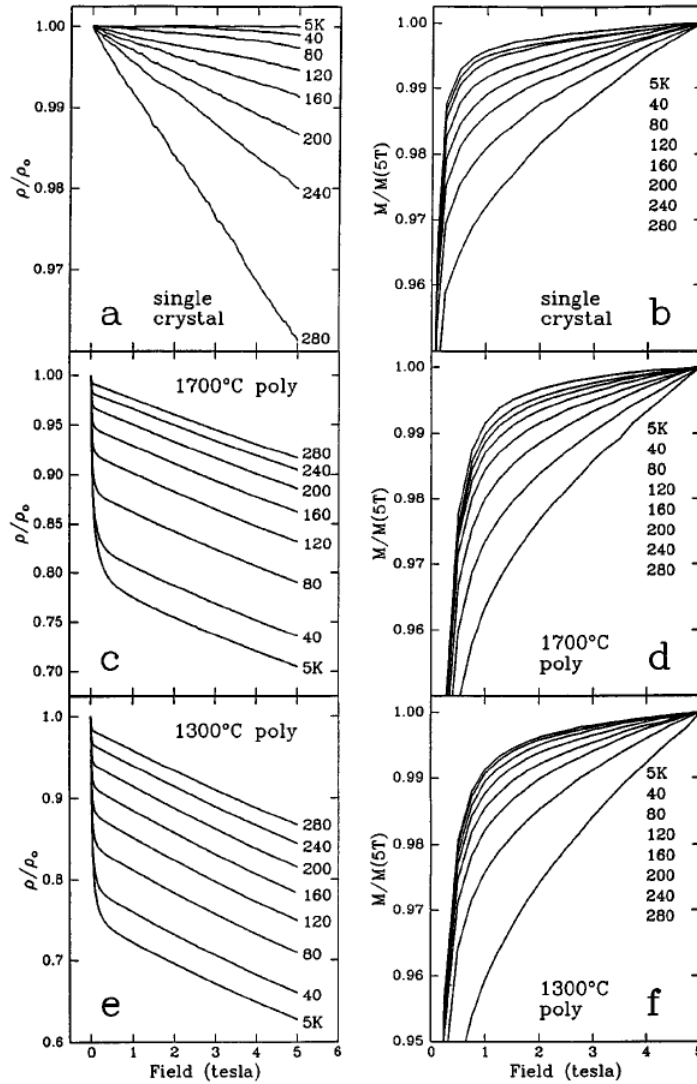


Figura 2.16: Resistividad y magnetización normalizadas en función del campo magnético para temperaturas entre 5- 280 K, muestras mono y policristalinas. Reproducido de Hwang et al. [67].

2.9 Difusión y Conductividad iónica

2.9.1 Difusión

Aunque la concentración de defectos puntuales termodinámicamente estable en las perovskitas es suficiente para una baja difusividad, la difusión de cationes y aniones que el estadio actual de la tecnología requiere, demanda la existencia de una cantidad suficiente de vacancias de la especie atómica en cuestión o regiones espaciales poco densas como ocurre en las fases laminares de algunas estructuras tipo perovskitas. Para incrementar la difusividad, se recurre al dopaje de las perovskitas de manera tal de generar vacancias en la subred deseada. La difusión atómica puede generalmente modelarse a partir de una ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2.9)$$

donde D es la difusividad, D_0 el factor pre-exponencial, E_D la energía de activación del proceso de difusión y T la temperatura absoluta. La energía de activación puede pensarse en forma simplificada como la energía requerida para desplazar un ion desde una posición estable, a través de una estricción generada por los iones circundantes, hasta otra posición estable adyacente.

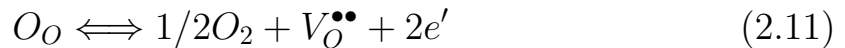
2.9.2 Conducción iónica

La conducción iónica refiere al transporte de iones a través de la estructura cristalina bajo la influencia de un campo eléctrico externo. De igual modo que para la difusión, la conducción iónica requiere de regiones abiertas dentro de la red cristalográfica o una concentración importante de vacancias de la especie atómica apropiada para permitir el movimiento iónico, y de la misma forma la sustitución aliovalente es un recurso para generar vacancias en las perovskitas, aumentando consecuentemente la conductividad. Un requerimiento adicional para referirse estrictamente a una conductividad iónica es la inexistencia de cationes con valencia mixta, en caso contrario la presencia de cationes multivalentes puede dar lugar a la conducción electrónica. La conductividad iónica puede describirse por ecuaciones similares a la Ec. (2.9), o sea que presenta un comportamiento tipo Arrhenius:

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right) \quad (2.10)$$

donde σ es la conductividad iónica, σ_0 el factor pre-exponencial, E_C la energía del proceso de conducción y T la temperatura absoluta. La composición de muchas perovskitas depende de la presión parcial de oxígeno durante el proceso de síntesis y en determinadas circunstancias puede lograrse una estequiometría en exceso o deficiente de oxígeno. En los compuestos en donde no existe la posibilidad de modificar el estado de oxidación del catión que ocupa el sitio B de la estructura, las estequiometrías deficientes de oxígeno inducen la formación de vacancias de oxígeno (la Figura 2.17 muestra los estados de oxidación favorables de los metales de transición). En el extremo opuesto, el exceso de oxígeno puede ser acomodado en sitios intersticiales si la estructura es lo suficientemente abierta. Ambos casos plantean cambios en la conductividad iónica y electrónica de los compuestos que pueden ser de una magnitud considerable.

Particularmente, el aislante SrTiO_3 puede llevarse a una estequiometría deficiente en oxígeno de la forma $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ via un calentamiento en vacío. La pérdida de oxígeno puede escribirse según la notación de Kröger-Vink [76] como:



De la Ecuación (2.11) se deduce que la concentración de vacancias de oxígeno será proporcional a la presión parcial de oxígeno según $[V_O^{\bullet\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/2}$, y de igual manera se ve

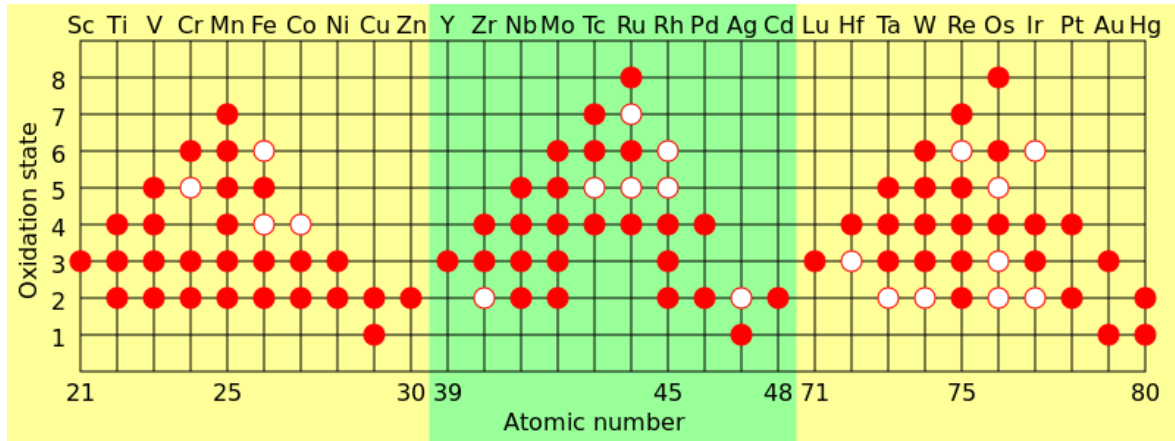


Figura 2.17: Número de oxidación en función del número atómico para los metales de transición de la tabla periódica. Los círculos rojos indican los estados más usuales y los círculos blancos los más desfavorecidos. Las regiones de color dividen los sucesivos períodos.

que la presencia de vacancias de oxígeno da lugar a una carga electrónica equilibrante. Esta población de electrones origina una conductividad electrónica tipo n y, dentro de las aproximaciones de un modelo sencillo de defectos puntuales en equilibrio, dicha conductividad será proporcional al número de electrones y a la presión parcial de oxígeno según $\sigma \propto [e'] \cdot p_{O_2}^{-1/n}$ ($4 < n < 6$) [77]. En los compuestos con metales multivalentes, la modificación del estado de oxidación es posible y usualmente favorecida por la incorporación de electrones o huecos libres, pero puede ocurrir la conducción electrónica mediante la transferencia de electrones de una catión a otro adyacente. Estos óxidos que exhiben tanto conductividad iónica como electrónica se denominan conductores mixtos y encuentran aplicación en las celdas electroquímicas, particularmente en las SOFC. La conductividad iónica es usualmente varios órdenes de magnitud menor que la componente electrónica.

2.10 Vacancias de oxígeno

La presencia de vacancias de oxígeno es una causa posible de la modificación de las propiedades magnéticas y a su vez modula propiedades como la conmutación resistiva [78]. En el caso de las películas delgadas de óxidos complejos, es esperable que las vacancias de oxígeno introduzcan distorsiones importantes de la red cristalina acompañadas de cambios en la valencia de los iones involucrados; influenciando a su vez las propiedades de transporte y magnéticas de los mismos [79]. Tanto el ángulo de enlace Mn-O-Mn como la longitud del mismo, parámetros que determinan las propiedades de transporte y la magnetorresistencia, son fuertemente dependientes de la presencia de vacancias de oxígeno y de su concentración. Se ha reportado también que las vacancias de oxígeno podrían desplazar la banda de valencia y disminuir tanto la polarización en espín como la conductividad de las manganitas [80, 81, 82]; lo cual debería ser tenido en cuenta para sus aplicaciones en dispositivos tecnológicos.

La difusión del oxígeno en las perovskitas requiere de un mecanismo de transferencia

de vacancias [83, 84, 85, 86]. El ion oxígeno es demasiado grande para moverse por sitios intersticiales dentro de la estructura compacta de la perovskita y es necesario un sitio vacante a donde desplazarse. Por ésto, la formación de vacancias es un requisito fundamental para los mecanismos de difusión y adquiere relevancia en aplicaciones como cátodos de SOFCs [87].

Capítulo 3

Marco teórico

En este capítulo se desarrollan las ideas fundamentales de los métodos de primeros principios o *ab initio*. Existen en la actualidad dos grandes categorías de estos métodos: a) los que se enfocan en la función de onda del sistema, cuyo ejemplo más conocido es la aproximación de Hartree-Fock (HF) y b) los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), en los cuales la magnitud primordial es la densidad electrónica. El objetivo aquí no es presentar una derivación completa del formalismo matemático involucrado sino exponer, clara y brevemente, las ecuaciones y consideraciones básicas más importantes de estas teorías. El método de Hartree-Fock será introducido sucintamente debido a que no está implementado en las herramientas de trabajo de esta tesis, sin embargo constituye el marco ideal para presentar conceptos teóricos fundamentales. Seguidamente, se detalla la implementación práctica de los conceptos formales, enfocándonos en la descripción de la estructura electrónica mediante pseudo-potenciales y bases localizadas, aproximaciones troncales del código SIESTA (herramienta principal de cálculo de esta tesis). De manera sucinta, mencionamos las particularidades de la expansión de las funciones de onda mediante un conjunto de ondas planas, formalismo implementado en el código QUANTUM ESPRESSO, que hemos empleado principalmente para comparar y validar los resultados de las energías de activación de la migración iónica en LSMO. Para concluir, definimos los parámetros utilizados para caracterizar las distorsiones estructurales de la manganita.

3.1 Introducción

La mecánica cuántica postula que la evolución temporal de un sistema está gobernada por la ecuación de Schrödinger. En el campo de la materia condensada a bajas energías, y en particular para los cálculos de energía total que involucra este tesis se desprecian los efectos relativistas y consideramos las soluciones estacionarias, es decir en donde el hamiltoniano no tiene dependencia temporal. En este marco, la ecuación no relativista independiente del tiempo de varios cuerpos de Schrödinger se reduce a:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i, \sigma_i\}) = E\Psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i, \sigma_i\}) \quad (3.1)$$

En un sistema compuesto por M núcleos idénticos y N electrones, la función de onda de

muchos cuerpos Ψ depende de las coordenadas espaciales de todos los núcleos ($\{\vec{R}_j\}$, $j = 1, \dots, M$) y de las coordenadas espaciales y de espín de los electrones ($\{\vec{r}_i, \sigma_i\}$, $i = 1, \dots, N$). El hamiltoniano $\hat{H}$ resulta de la suma de todas las posibles interacciones entre electrones y núcleos. En unidades atómicas ($\hbar = 1$, $e = 1$, $m_e = 1$), se expande como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^M \frac{\nabla_j^2}{M_n} \right] + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

donde M_n es la masa del núcleo atómico en cuestión, Z es el número atómico del núcleo. ∇_i^2 y ∇_j^2 son los operadores laplacianos. Los dos primeros términos de la Ecuación 3.2 representan la energía cinética de todos los electrones y núcleos, respectivamente. El tercer y cuarto término corresponden, respectivamente, a la repulsión coulombiana entre electrones y núcleos. Finalmente, el quinto término es la atracción coulombiana entre núcleos y electrones. La forma sencilla de la Ecuación 3.2 enmascara una enorme dificultad en su resolución, lo que ha motivado desde su origen a plantear aproximaciones razonables para reducir su complejidad. Una aproximación crucial se obtiene al desacoplar la dinámica de los núcleos y los electrones, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer [88].

3.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Los sólidos conforman un arreglo ordenado de partículas (núcleos y electrones) interactuantes. Debido a que los núcleos atómicos son aproximadamente 2000 veces más pesados que los electrones, la escala de tiempo en la respuesta de los últimos es varios órdenes de magnitud menor que para los núcleos. Por ende, es válido utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer, es decir, considerar a los núcleos como cargas puntuales estáticas y desacoplar la dinámica electrónica. En detalle, esto significa que se puede reemplazar el sistema complejo de electrones y núcleos interactuantes por otro más simplificado en el que los núcleos están “congelados” en sus posiciones, las cuales pueden tratarse como parámetros, y solamente los electrones son dinámicos (esta hipótesis simplifica de gran manera el problema de varios cuerpos que interactúan, reduciéndolo a la dinámica de los electrones moviéndose en un campo creado por los núcleos) y se asumen como partículas cuánticas.

Así, dada una determinada configuración nuclear, se considera que los electrones permanecen en un estado basal instantáneo. Como resultado de estas aproximaciones, el segundo término de la Ecuación 3.2 puede considerarse igual a la energía cinética de los núcleos en las ecuaciones de dinámica clásica newtoniana, desacoplada de la dinámica electrónica. El cuarto término, la repulsión internuclear, puede tratarse como una constante para una configuración nuclear fija. Los términos remanentes constituyen el hamiltoniano electrónico de un sólido y puede escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (3.3)$$

donde $\hat{T}$ es la energía cinética de los electrones, $\hat{V}_{ee}$ es la repulsión coulombiana entre electrones y $\hat{V}_{ext}$ es la atracción electrostática entre núcleos y electrones, considerando las posiciones instantáneas de los núcleos $\{\vec{R}_j\}$.

Para concluir, debemos considerar que la aproximación de Born-Oppenheimer no es universalmente válida. Es un hecho que la misma deja de tener aplicabilidad en escenarios en donde existen múltiples superficies de energía potencial próximas mutuamente o que directamente se intersectan [89, 90].

3.3 Métodos Basados en la Función de Onda

Como se mencionó en la introducción al capítulo, la magnitud fundamental para los métodos basados en la función de onda es justamente la función de onda de electrones múltiples $\Psi(\{\vec{r}_i, \sigma_i\}) = \Psi(\{\vec{x}_i\})$ (por simplicidad condensamos las coordenadas espacial y de espín en una única variable), cuya forma funcional está lejos de ser sencilla. La estrategia adoptada para determinar $\Psi(\{\vec{x}_i\})$ parte inicialmente de un *ansatz* aproximado y posteriormente se aplica el principio variacional. Este principio establece que el valor esperado del hamiltoniano electrónico $\hat{H}_e$ para cualquier función de onda de prueba es siempre mayor que la energía del estado fundamental del sistema E_0 , y que la igualdad estricta solamente se cumple para la función de onda que verdaderamente representa el estado fundamental $\Psi_0(\{\vec{x}_i\})$, es decir $E[\Psi(\{\vec{x}_i\})] \geq E_0[\Psi_0(\{\vec{x}_i\})]$. La ventaja del principio variacional reside en la posibilidad de comenzar con una función de onda de prueba arbitraria e ir subsecuentemente aproximándose a la verdadera energía fundamental mediante la optimización variacional de la función de onda. Este procedimiento se expone aplicado a la aproximación de Hartree-Fock.

3.3.1 Formalismo de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock (HF) [91] constituye la aproximación más generalizada para la resolución de la ecuación de Schrödinger en el campo de la química cuántica. Su premisa fundamental es que la función de onda de un sistema de N electrones interactuantes $\Psi(\{\vec{x}_i\})$ puede ser descripta aproximadamente por un único determinante de Slater. Un determinante de Slater se define como una combinación lineal anti-simétrica del producto de funciones de onda de partícula independiente $\phi_i(\vec{x}_i)$, conocidas como orbitales de espín, que incluye todas las combinaciones posibles de la permutación de sus coordenadas. A diferencia de la función de onda de Hartree, que simplemente involucra el producto de N funciones de onda de partícula independiente, un determinante de Slater satisface la propiedad de anti-simetría bajo el intercambio de coordenadas electrónicas. Esta propiedad es esencial debido a que los electrones son fermiones y obedecen el principio de exclusión de Pauli. Para un sistema de N electrones, la función de onda de HF se escribe como:

$$\Psi(\{\vec{x}_i\})^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_j(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_j) & \phi_j(\vec{x}_j) & \dots & \phi_N(\vec{x}_j) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_j(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

donde cada columna del determinante de Slater corresponde a una función de partícula independiente. El intercambio de dos coordenadas electrónicas significa intercambiar dos columnas del determinante, lo que resulta en su anulación y se satisface el requerimiento de anti-simetría de la función de onda. Al emplear la función de onda de HF, la energía del sistema puede escribirse como:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi(\{\vec{x}_i\})^{HF} | \hat{H}_e | \Psi(\{\vec{x}_i\})^{HF} \rangle \\ E^{HF} &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{x}_i) \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(\vec{x}_i) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \phi_i^*(\vec{x}_i) \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_j(\vec{x}_j) \phi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}_i d\vec{x}_j \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \phi_i^*(\vec{x}_i) \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_j(\vec{x}_i) \phi_i(\vec{x}_j) d\vec{x}_i d\vec{x}_j \end{aligned} \quad (3.5)$$

La ecuación anterior puede ser minimizada variacionalmente por empleo del método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, sujeto a la condición de que las funciones de onda de partícula independiente $\phi_i(\vec{x}_i)$ sean ortonormales entre si, es decir $\langle \phi_i(\vec{x}_i) | \phi_j(\vec{x}_j) \rangle = \delta_{ij}$. Este procedimiento lleva a obtener un conjunto de ecuaciones efectivas de Schrödinger para un electrón a partir de la compleja ecuación original de N electrones, de la forma:

$$\hat{F}_i \phi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_i) \quad (3.6)$$

con

$$\hat{F}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(\vec{x}_i) + V_{Hartree}(\vec{x}_i) + V_{Exchange}(\vec{x}_i) \quad (3.7)$$

donde $\hat{F}_i$ representa el hamiltoniano para un electrón, conocido como operador de Fock. ϵ_i y ϕ_i son respectivamente los autovalores y autofunciones correspondientes. Los primeros dos términos del operador de Fock corresponden a la energía cinética del electrón y al potencial externo (normalmente la interacción coulombiana de electrón i con todos los núcleos atómicos) respectivamente. Los últimos dos términos engloban las complejidades de la interacción de muchos cuerpos electrón-electrón. $V_{Hartree}(\vec{x}_i)$ es el potencial de

Hartree, interpretado como la repulsión coulombiana entre el electrón i y la densidad electrónica producida por los electrones restantes del sistema.

$$V_{Hartree}(\vec{x}_i) = \int \frac{\rho(\vec{x}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{x}_j = \int \frac{\sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{x}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{x}_j \quad (3.8)$$

El cuarto término de la Ecuación 3.7 surge puramente debido a la naturaleza anti-simétrica de la función de onda y no tiene una analogía clásica asociable. Es conocido como potencial de intercambio y puede escribirse como un operador en forma integral:

$$V_{Exchange}(\vec{x}_i)\phi_i(\vec{x}_i) = \left[\sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_j(\vec{x}_i) d\vec{x}_j \right] \phi_i(\vec{x}_j) \quad (3.9)$$

Podemos apreciar que la acción del operador $V_{Exchange}(\vec{x}_i)$ resulta en el intercambio de la variable en los orbitales de espín. Adicionalmente, el potencial de intercambio tiene la característica de ser un operador no local, debido a que el resultado de la acción de $V_{Exchange}(\vec{x}_i)$ sobre el orbital de espín $\phi_i(\vec{x}_i)$ depende del valor de dicha función de onda en todos los puntos del espacio, lo que convierte al método de Hartree-Fock en un sistema algebraico lineal de autovalores que debe resolverse en forma auto-consistente. Vale la pena hacer notar que cuando $i = j$, los últimos dos términos de la Ecuación 3.5 se cancelan mutuamente, lo que significa que por construcción el método de HF no tiene auto-interacción.

Sin embargo, una falencia notoria de este método surge del tratamiento de la repulsión entre electrones a través de un campo medio efectivo, lo que resulta en una descripción inexacta de la separación espacial de los electrones. La parte no contemplada, que existiría al tener en cuenta la interacción total entre múltiples electrones, se conoce extensamente en la literatura como correlación electrónica [92]. Su definición en el ámbito de la química cuántica, en efecto, es explícitamente la diferencia entre la energía del estado fundamental de HF y la energía del estado fundamental exacto. Afortunadamente, la energía de correlación es una fracción pequeña de la energía total en muchos casos, pero existen varios sistemas de interés químico y físico en donde su contribución puede ser importante.

$$E_{Correlation} = E_0 - E^{HF} \quad (3.10)$$

Para concluir, hacemos mención a una serie de metodologías que suponen una mejora al formalismo de HF al considerar la correlación electrónica. Entre ellos aparecen el método de interacción de configuraciones (CI) [93], la teoría perturbativa de Møller-Plesset (MP2) [94] y los clústers acoplados (CC) [95]. La mayoría de estos métodos requieren una mayor flexibilidad en la función de onda respecto a la restricción de un único determinante que existe en HF, lo que se consigue por medio de excitaciones electrónicas de orbitales ocupados a virtuales.

3.4 Métodos Basados en la Densidad Electrónica

La ecuación de Schrödinger constituye el pilar fundamental de la mecánica cuántica y fue históricamente uno de los primeros problemas en intentar ser resuelto computacionalmente desde el principio de los años '60. Así surgió el campo de los cálculos *ab initio* o de primeros principios, una rama de la ciencia computacional dedicada a desarrollar métodos para hallar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas (química computacional cuántica) y para sólidos o líquidos (materia condensada computacional). En las últimas décadas se ha demostrado que los cálculos basados en la DFT [96, 97] constituyen una de las herramientas teóricas más potentes para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales reales y la evolución ha sido tal que actualmente existe la capacidad de predecir, mediante una simulación computacional, nuevos materiales con propiedades específicas deseadas. Los cálculos de primeros principios (es decir, que no es necesario adicionar parámetros empíricos como datos de entrada más que las posiciones y especies atómicas) que aplican esta teoría, se basan en la idea central de la DFT de que las propiedades electrónicas pueden escribirse como funcionales únicos de la densidad del estado fundamental. Adicionalmente, el espectro de energía puede calcularse mediante métodos algebraicos iterativos, debido a la simplificación de un complejo sistema de muchas partículas en un modelo efectivo de partícula única que describiremos más adelante (aproximación de Kohn-Sham).

A partir de la DFT, se han desarrollado una variedad de códigos con diferentes formas de representar la densidad, el potencial y los orbitales del sistema. Podemos clasificar en dos grandes grupos estos códigos: métodos *all electron* y métodos que emplean pseudo-potenciales. Los primeros resuelven la dinámica de todos los electrones del sistema, mientras que los segundos asumen que la acción del núcleo y los electrones de las capas internas (electrones del *core*) puede ser representada mediante un pseudo-potencial, y tratan únicamente a los electrones de valencia interactuando con este potencial efectivo.

Diversos métodos permiten elegir funciones para formar su base de manera diferente. Cada método posee sus ventajas, como la de ajustarse mejor para la descripción de un problema en particular, o la de proveer información muy precisa acerca de un sistema. Las desventajas principalmente se encuentran relacionadas con los costos computacionales que involucran. En esta tesis mostramos las principales características del método de funciones localizadas, ya que es el empleado en nuestros cálculos, pero sin dejar de mencionar el otro gran esquema competidor, la elección de una expansión de las funciones de onda en un conjunto de ondas planas. Cabe aclarar que en los códigos de cálculo que hacen uso de una combinación lineal de ondas planas para expandir las funciones de onda, se requiere un trabajo computacional en describir el espacio vacío necesario para modelar una superficie. Al utilizar bases localizadas, las funciones de onda se anulan para valores mayores que un radio de corte predeterminado y aumentar el espacio vacío no implica un mayor costo computacional.

3.5 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), originalmente formulada por P. Hohenberg y W. Kohn [96], es una formulación equivalente a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y es la base de los métodos actuales de cálculo de estructura electrónica de primeros principios más generalizados. Los autores mostraron que la densidad de partículas en el estado fundamental de un sistema cuántico de muchos cuerpos podía ser considerada como una variable básica y las propiedades del sistema podían escribirse como funcionales únicos de la misma. De esta manera, la función de onda total de un sistema de N electrones $\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)$ resulta irrelevante y no necesita ser explicitada. Una de las ventajas más importantes del empleo de la densidad electrónica en lugar de la función de onda es su reducida dimensionalidad. Independientemente del número de electrones total del sistema, la densidad es siempre una función de 3 dimensiones espaciales (x, y, z). Ésto habilita a la DFT a ser aplicada a sistemas más grandes en comparación con los métodos basados en la función de onda, y la simulación de cientos o miles de electrones resulta abordable.

Esta formulación se aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ y es debido a un teorema demostrado originalmente por Hohenberg y Kohn. Este avance representó un cambio de paradigma al establecer que la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ está unívocamente definida por el potencial externo, lo que se conoce como V-representabilidad de la densidad electrónica. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos externos, el potencial $V_{ext}(\vec{r})$ depende únicamente de la interacción nuclear, y por lo tanto de la disposición de los átomos. En consecuencia, el hamiltoniano electrónico del sistema asume la forma:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (3.11)$$

en nuestro caso, el $V_{ext}(\vec{r})$ está dado por la interacción de Coulomb con los núcleos localizados en los sitios de la red cristalina, por lo tanto $V_{ext}(\vec{r}) = V_{núcleos}(\vec{r})$. El operador de energía cinética está dado por:

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2} \quad (3.12)$$

donde el índice i se refiere a los electrones del sistema y p_i su momento. La interacción electrón-electrón se describe como:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.13)$$

dado que es la suma de los potenciales coulombianos entre electrones ubicados en $\vec{r}_i$ y $\vec{r}_j$. Si llamamos $V_A(\vec{r}_i - \vec{R}_A)$ al término correspondiente al potencial efectivo que siente el electrón i debido al núcleo ubicado en $\vec{R}_A$, el potencial externo está dado por:

$$V_{núcleos} = \sum_{i,A} V_A \left(\vec{r}_i - \vec{R}_A \right) \quad (3.14)$$

reemplazando estos términos en la Ecuación (3.11) tenemos que H se escribe como:

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,A} V_A \left(\vec{r}_i - \vec{R}_A \right) \quad (3.15)$$

Resolver de manera directa la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano del sólido (3.15) es una tarea colosal, pero P. Hohenberg y W. Kohn propusieron una alternativa para la solución del estado fundamental, considerando que los electrones que interactúan están moviéndose inmersos en el campo potencial creado por los núcleos $V_{núcleos}(\vec{r})$. Ellos establecieron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica y puede ser escrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = \mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{núcleos}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.16)$$

en la cual $\mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$ es un funcional universal pero desconocido que depende sólo de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no del potencial $V_{núcleos}(\vec{r})$. La densidad electrónica se define de la siguiente manera:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.17)$$

donde N es el número de electrones y $\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)$ es una autofunción de H . Para el estado fundamental de H , esta autofunción se conoce como $\Psi_0(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)$ y está relacionada con la densidad electrónica $\rho_0(\vec{r})$.

Además, demostraron que el funcional energía total obedece un principio variacional, es decir que es minimizado en la densidad del estado fundamental ρ_0 :

$$E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})] = E_0 \implies \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (3.18)$$

donde $E[\rho(\vec{r})]$ representa la energía evaluada en una densidad que no es la del estado fundamental. ρ_0 y $E_0(\vec{r})$ indican la densidad electrónica y la energía del estado fundamental, respectivamente.

Cabe remarcar que los resultados anteriores para la energía total no incluyen el término de interacción entre núcleos, ya que para una determinada configuración espacial de los mismos, es un valor constante dado por una simple suma de términos de repulsión coulombiana. Sin embargo, al mover los núcleos y evaluar las fuerzas que sobre ellos actúan, debemos tener este término en cuenta.

3.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn derivaron por primera vez los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad, la cual permite expresar el hamiltoniano electrónico como funcional de la densidad $\rho(\vec{r})$. Formalmente, lo anterior se expresa a través de dos teoremas claves: (i) existe una correspondencia unívoca entre el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$; y (ii) la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ puede ser hallada por aplicación del principio variacional.

Si el primer teorema es cierto, entonces el potencial externo puede ser obtenido a partir de la densidad electrónica salvo una constante aditiva trivial. Así, el hamiltoniano electrónico total puede expresarse como un funcional de $\rho(\vec{r})$. La demostración es presentada de una manera simple y elegante utilizando el principio por reducción al absurdo. Se deriva para un sistema no degenerado, pero su extensión para sistemas con degeneración es directa. Supóngase una colección de electrones dentro de una caja, influenciados por un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Asumamos que la densidad electrónica de dicho sistema es conocida y que determina $V_{ext}(\vec{r})$, y por ende todas sus propiedades. Si existe otro potencial externo $V'_{ext}(\vec{r})$ que difiere del primero por más de una constante y puede dar lugar a la misma densidad electrónica para el estado fundamental, entonces deben existir dos hamiltonianos distintos $\hat{H}_e$ y $\hat{H}'_e$ cuyas densidades electrónicas en el estado fundamental sean igual pero sin embargo difieran las funciones de onda normalizadas (que denominamos Ψ y Ψ' , respectivamente). De esta manera, podemos escribir:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}_e - \hat{H}'_e | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde E_0 y E'_0 son las energías fundamentales para $\hat{H}_e$ y $\hat{H}'_e$ respectivamente. En forma equivalente, se podría escribir:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}'_e | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}'_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}'_e - \hat{H}_e | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, lo que representa una obvia contradicción. Se concluye entonces que no existen dos potenciales externos distintos entre sí que puedan dar lugar a la misma densidad electrónica. Por lo tanto, $V_{ext}(\vec{r})$ determina unívocamente $\rho(\vec{r})$ (salvo una constante aditiva trivial) y todas las propiedades del estado fundamental.

Recordando la Ecuación 3.16, es posible escribir la energía del sistema como una función de la densidad electrónica para un potencial externo dado. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que la energía del estado fundamental puede ser obtenida variacionalmente, y la densidad que minimiza la energía total es consecuentemente la densidad exacta del estado fundamental ($E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})] = E_0$). Si tomamos en cuenta el primer teorema, podemos suponer que la función de onda del estado fundamental es Ψ

y la densidad electrónica correspondiente $\rho(\vec{r})$. La densidad determina unívocamente un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Sin incongruencias, puede existir otra función de onda Ψ' con una variación arbitraria respecto de Ψ , que tiene asociada su propia densidad electrónica $\rho'(\vec{r})$. Ésto nos permite asegurar que:

$$\langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle = \mathcal{F}_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = E[\rho'(\vec{r})] \geq E[\rho(\vec{r})] \quad (3.21)$$

Por lo tanto, la energía alcanzará el mínimo solamente cuando la densidad electrónica del sistema coincida con la del estado fundamental. De esta manera se aprecia que si $\mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})]$ fuera conocido (y además un funcional suficientemente simple de $\rho(\vec{r})$), el procedimiento de determinar la energía del estado fundamental y la densidad electrónica correspondiente dado un potencial externo cualquiera, sería relativamente sencillo debido a que solamente se requiere la minimización de un funcional de la densidad, una función de 3 dimensiones. Lamentablemente, ésto no es así y la mayor complejidad del problema de muchos electrones está asociada con la determinación del funcional universal $\mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})]$, una derivación de la teoría DFT conocida como teoría del funcional de la densidad sin orbitales (OF - DFT, por sus siglas en inglés).

3.5.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los trabajos de P. Hohenberg y W. Kohn no dan ninguna guía para construir el funcional de energía. En 1965, W. Kohn y L. Sham reconocieron que la deficiencia del modelo de Thomas-Fermi es principalmente motivada por la mala descripción de la energía cinética de los electrones y desarrollaron un formalismo en el cual se reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de cuasipartículas fermiónicas independientes (usualmente denominadas cuasipartículas de KS) embebidas en un potencial efectivo, convirtiendo así a la teoría del funcional de la densidad en una teoría práctica de estructura electrónica. Ésto permitió que la DFT sea en la actualidad el método más usado para el cálculo de propiedades electrónicas. Dentro de este formalismo, el funcional de energía se escribe de la siguiente forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.22)$$

donde $T_0[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética de un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad $\rho(\vec{r})$ que la del cristal real. El segundo término es la energía debida al potencial externo. El tercero es la componente de Hartree de la energía de interacción coulombiana electrón-electrón. El último término $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación electrónica, el cual agrupa la corrección de la energía cinética y la interacción entre electrones (incluye, tanto el requerimiento cuántico que la función de onda sea anti-simétrica, como la correlación interelectrónica, una parte de la cual es

la energía cinética del sistema interactuante no incluida en $T_0[\rho(\vec{r})]$). Conceptualmente, este término engloba todos los efectos cuánticos de varios cuerpos.

Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán encontrando el mínimo de esta expresión con respecto a la densidad $\rho(\vec{r})$. La forma más usual de hacerlo es usando el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. Sham [97], en el cual el problema de muchos cuerpos se reduce formal y exactamente al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$ que deben ser resueltas auto-consistentemente y cuyo resultado es la densidad electrónica solución del problema. Ellas son:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}, \rho) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

con

$$V_{eff}(\vec{r}, \rho) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\vec{r}, \rho] \quad (3.24)$$

en la cual escribimos la densidad electrónica como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.25)$$

en donde la sumatoria involucra los orbitales ocupados y $\psi_i(\vec{r})$ es la función de onda de una cuasipartícula de KS. $|\psi_i(\vec{r})|^2$ indica la probabilidad de encontrar a la misma en el punto $\vec{r}$.

El último término de la Ecuación 3.24 es el potencial de correlación e intercambio, definido como la derivada funcional $v_{xc}[\vec{r}, \rho] = \delta E_{xc}[\rho(\vec{r})] / \delta \rho(\vec{r})$. Como ya se ha mencionado previamente, incluye todos los efectos de varios cuerpos más allá de la simple repulsión coulombiana y viene dado por la suma de dos contribuciones, un potencial de intercambio que se deriva de la indistinguibilidad de las partículas cuánticas y un potencial de correlación. El conjunto de Ecuaciones (3.23) responde a un mapeo exacto del verdadero problema de varios cuerpos a un sistema de un cuerpo sometido a un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r}, \rho)$ y está formulado como un problema de autovalores, de igual forma que la ecuación de Schrödinger para los electrones “reales”. Por lo tanto, puede ser resuelto usando los métodos tradicionales del álgebra lineal para ecuaciones seculares. Los autovalores $\{\epsilon_i\}$ son el conjunto de niveles energéticos electrónicos del sistema descrito por el hamiltoniano de Kohn-Sham $H^{KS} = -\nabla^2/2 + V_{eff}(\vec{r}, \rho)$. Debido a que las cuasipartículas de KS y los electrones “reales” solamente comparten la densidad electrónica del estado fundamental, el espectro de las primeras no tiene en principio un significado físico verdadero, sin embargo las propiedades observables del sistema verdadero están bien descritas por la solución alternativa. Es notable que no exista hasta la actualidad una demostración teórica rigurosa de este hecho. Para finalizar, expresamos la energía total del sistema en función de la densidad resultante y los autovalores de las cuasipartículas:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] - \int v_{\text{xc}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.26)$$

3.6 Funcionales de Correlación e Intercambio

El empleo de las ecuaciones de Kohn-Sham implica conocer cual es la forma del funcional de energía y correlación. Sin embargo, su forma exacta no es conocida y podría nunca serlo como una expresión matemática cerrada. Por lo tanto, desde el establecimiento de la DFT, diversos tipos de aproximaciones de $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ han sido propuestas. Actualmente, la lista de funcionales aproximados es extensa y abarca distintos niveles de complejidad. Un esquema muy útil para categorizar la variedad de funcionales de correlación e intercambio fue propuesto por Perdew [98], aplicando el modelo de la “escalera de Jacob”. La analogía es textual, ya que los funcionales están estratificados en función de su complejidad en peldaños de una escalera que conecta la “tierra”, representada por la aproximación de Hartree, con el “cielo” que se corresponde con el funcional exacto de correlación e intercambio (ver Figura 3.1). Por otro lado, se puede categorizar a los funcionales como no-empíricos y empíricos. Los primeros se construyen para satisfacer una serie de reglas físicas, mientras que los segundos se parametrizan para ajustarse a propiedades atómicas o moleculares medidas experimentalmente. A continuación, se presentan y discuten los funcionales más sencillos que se ubican en los primeros peldaños de la escalera de Jacob.

3.6.1 Aproximación de la Densidad Local

Hasta aquí el problema fue tratado en forma exacta, pero hay un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham (3.23), la energía de intercambio y correlación. Para tenerla en cuenta se realizan distintas aproximaciones, con diferentes rangos de validez. Una de las más usuales es la llamada aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés). En las ecuaciones de Kohn-Sham se separa explícitamente la energía cinética de la partícula independiente y los términos de Hartree de largo alcance, de forma que el funcional de correlación e intercambio pueda ser razonablemente aproximado a un funcional local de la densidad. En esta aproximación, un sistema real inhomogéneo es dividido en volúmenes infinitesimales y la densidad electrónica en cada uno de estos volúmenes es considerada constante. Es decir, se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.27)$$

donde $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ es, en cada punto $\vec{r}$, la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad electrónica. En la práctica, la contribución de intercambio y correlación se calculan en forma separada. La expresión analítica para la energía de intercambio se conoce de manera exacta:

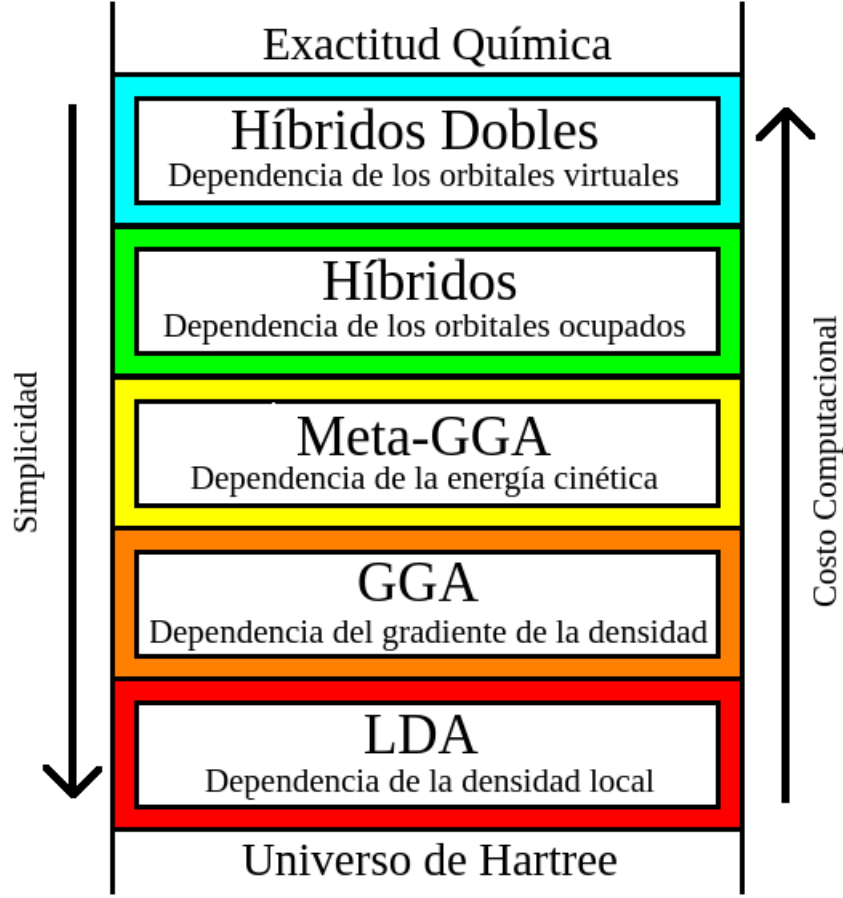


Figura 3.1: *Diagrama esquemático basado en la “escalera de Jacob” para funcionales de intercambio y correlación, propuesto por J. P. Perdew.*

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.28)$$

La energía de correlación, por otra parte, es más complicada y usualmente se obtiene a partir del ajuste de los estudios de varios cuerpos de Gell-Man y Brueckner [99] y Ceperley y Alder [100]. Como consecuencia, los funcionales modernos de la aproximación LDA son notoriamente similares, difiriendo únicamente en el ajuste de la contribución de correlación a partir de los datos del gas de electrones libres. Los funcionales de Perdew-Zunger (PZ) [101] y Perdew-Wang (PW) [102] son dos ejemplos de funcionales exitosos comúnmente utilizados.

Esta aproximación es exacta en el límite de un gas de electrones libres con densidad uniforme, y se espera que también funcione razonablemente bien para sistemas con una densidad lentamente variable como los metales simples y los semiconductores intrínsecos. Notablemente, se han obtenido buenos resultados para cristales covalentes. Una explicación parcial para estos aciertos inusitados de la LDA se encuentra en la cancelación sistemática de errores: típicamente, para sistemas inhomogéneos la aproximación de la

densidad local subestima la correlación a la vez que sobrestima el intercambio, resultando en valores inesperadamente razonables para $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Dicha cancelación de errores no es accidental, sino producida por el hecho de que para cualquier densidad electrónica, la LDA satisface una serie de reglas de suma [103]. Su éxito, sin embargo, se ve truncado por una sobrestimación las distancias de enlace químico y una subestimación de las energías asociadas. En estudios recientes se ha demostrado que este nivel de aproximación tiende a sobrestimar las energías de cohesión por $\sim 15-20\%$ y subestimar las constantes de red entre $\sim 2-3\%$ para metales y aislantes [104].

3.6.2 Aproximación de Gradientes Generalizados y más allá

Es intuitivo suponer que la simplificación de considerar una densidad local uniforme en cada punto no es una aproximación razonable para la densidad electrónica altamente variable en muchos materiales. Por lo tanto, órdenes superiores en una expansión polinómica de Taylor deberían ser incluidos. Con el objetivo de mejorar la descripción para las inhomogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por la LDA), se introduce una aproximación conocida como aproximación de los gradientes generalizados (GGA), que consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Estos funcionales se denominan en ciertas ocasiones semi-locales, debido a su dependencia con $\nabla\rho(\vec{r})$. Esta aproximación ha sido muy exitosa mejorando algunas características de la LDA, por ejemplo geometrías y energías del estado fundamental de varias moléculas y sólidos. La idea básica de GGA es expresar la energía de intercambio y correlación en la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.29)$$

donde la función F_{xc} es tal que debe satisfacer un número de condiciones formales y generales para el hueco de intercambio y correlación, tales como reglas de suma, decaimientos de largo alcance, etc. Para esto no hay una única receta y naturalmente, no todas las propiedades formales pueden ser tenidas en cuenta al mismo tiempo, lo que permite definir diferentes formulaciones del funcional [105]. La flexibilidad en la elección de F_{xc} , al igual que con otras aproximaciones del término de correlación e intercambio, da lugar a un zoológico de funcionales GGA desarrollados de manera dependiente al sistema bajo estudio y por lo tanto una amplia variedad de resultados pueden ser obtenidos, lo que invoca una precaución mayor en su elección y empleo.

Esta mejor descripción del potencial de intercambio y correlación ha sido relevante en muchos sistemas, pero todavía es deficiente para compuestos de metales de transición. Particularmente, aunque pueda predecirse correctamente el estado fundamental aislante del sistema, el *gap* es generalmente menor que los valores experimentales. Algunos formalismos han sido desarrollados para solventar las dificultades anteriormente mencionadas, y la más simple de todas estas herramientas consiste en adicionar un término de la forma de Hubbard al potencial de correlación e intercambio [106, 107] en la forma:

$$E_{xc}^{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \frac{U}{2} \sum_l \left[\sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} \rho_m^{l\sigma} \rho_{m'}^{l\sigma'} - \rho^l(\rho^l - 1) \right] \quad (3.30)$$

donde $\rho_m^{l\sigma}$ es la matriz de densidad orbital, calculada a partir de un operador de proyección actuando sobre los orbitales d del metal de transición. l, m son los números cuánticos usuales y σ indica la componente de espín. El último término de la ecuación evita el doble conteo. Se puede deducir que esta corrección aumenta el valor del *gap* entre los estados ocupados y desocupados. Sin embargo, aunque esta aproximación corrige el problema de la subestimación del *gap*, el formalismo deja de ser estrictamente de primeros principios (sin parámetros ajustables), puesto que el valor del parámetro U debe determinarse de alguna forma. Por ejemplo, es ajustado a partir de datos experimentales en algunos casos o calculado en forma teórica.

Los funcionales de tercera generación (tercer peldaño de la escalera de Jacob) hacen uso de la segunda derivada de la densidad electrónica $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, y/o la densidad de energía cinética $\tau_\sigma(\vec{r}) = 1/2 \sum_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2$ como un grado de libertad adicional, mientras que la cuarta generación de funcionales adicionan una determinada proporción del intercambio exacto calculado a partir de la aproximación de HF al tratamiento convencional de correlación e intercambio de DFT.

3.7 Funciones Base

Hoy en día existe una gran variedad de técnicas numéricas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en sólidos cristalinos. La mayoría de ellas se basa en la introducción de un conjunto de funciones base en las cuales expandir las funciones de onda, lo cual puede escribirse en forma general como:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_{kn}^n \phi_{kn}(\vec{r}) \quad (3.31)$$

Al reemplazar la expresión (3.31) en las ecuaciones de Kohn-Sham (3.23) se llega a un problema para los autovalores $\epsilon_{k\nu}$ y coeficientes de expansión $c_{k\nu}^n$:

$$(H_k - \epsilon_{k\nu} S_k) c_{k\nu}^n = 0 \quad (3.32)$$

donde los elementos de matriz del hamiltoniano H_k y de la matriz de solapamiento de las funciones de onda S_k están dados por:

$$H_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) H \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.33)$$

$$S_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.34)$$

En principio, cualquier tipo de funciones base puede ser empleada: exponencial, gaussianas, polinómicas, ondas planas, orbitales de Slater, orbitales atómicos numéricos (NAO, por sus siglas en inglés), etc. Sin embargo, es útil considerar algunas cuestiones para poder seleccionar adecuadamente el tipo de función más adecuado.

- Las funciones base deben permitir que tanto las funciones de onda como la densidad electrónica sea descritas en forma precisa al menor costo computacional posible.
- El comportamiento de las funciones base deben idealmente capturar la física básica del problema. Concretamente, para sistemas atómicos ligados o sistemas moleculares, la amplitud de las funciones de onda electrónicas debería tender a cero a distancias grandes del núcleo. Para sistemas de materia condensada, funciones base con la misma periodicidad que la red cristalina son de gran utilidad. De igual manera, las funciones de onda deben decaer a cero en el vacío al describir superficies.

Por estas y otras razones, las funciones de orbitales centrados en los átomos se han popularizado en la modelización de problemas químicos. Los orbitales atómicos numéricos han sido empleados en esta tesis en mayor medida, implementados en el código SIESTA. Las bases de ondas planas son también muy extendidos en la actualidad para cálculos de estructura electrónica de materia condensada. También fueron empleadas en esta tesis, implementados en el código QUANTUM ESPRESSO.

3.7.1 Teorema de Bloch

La descripción de las propiedades de volumen de materiales reales a partir de cálculos *ab initio* implica el uso de un potencial para el hamiltoniano, el cual es consecuencia de las interacciones electromagnéticas entre las partículas que componen el sistema. En materiales cristalinos, el teorema de Bloch permite una mayor simplificación ya que el potencial posee la propiedad de ser periódico y por ende la densidad de carga tiene la periodicidad de la red también. Matemáticamente lo antedicho se expresa como $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, en donde $\vec{R}$ es un vector de la red directa que corresponde a una combinación lineal con coeficientes enteros de los vectores primitivos $\{a_i\}$ que determinan la periodicidad de la estructura cristalina ($\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, $n_i \in \mathbb{Z}$). Ésto permite construir funciones de Bloch que, para diferentes vectores de onda $\vec{k}$, estén acopladas sólo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad, pudiéndose resolver la ecuación de Schrödinger en forma independiente para cada uno de los puntos de la primera zona de Brillouin, que combinadas, se emplean para construir la densidad total. Las funciones de Bloch se expresan como:

$$\psi_{\vec{k},v}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k},v}(\vec{r}) \quad (3.35)$$

donde $\vec{k}$ es el momento cristalino, v es un índice discreto conocido como índice de banda que clasifica a los estados correspondientes al mismo vector $\vec{k}$, y $u_{\vec{k},v}(\vec{r})$ es una función

con la misma periodicidad de la red cristalina. Debido a que el operador traslación conmuta con el hamiltoniano del sistema, es factible elegir una base con respecto a la cual ambos operadores sean diagonales. Cada autovector es una función de onda de la forma (3.35) y es parametrizada por $\vec{k}$, en este contexto el índice v enumera los autovalores del hamiltoniano que pertenecen al mismo bloque $\vec{k}$. Dichos vectores están definidos, es decir son únicos, dentro de la denominada primera zona de Brillouin (BZ) de la red recíproca (el espacio recíproco tiene estructura periódica y sus vectores de red primitivos $\{b_i\}$ están relacionados a los vectores primitivos de la red real o directa según $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$). Las propiedades físicas de esta manera pueden ser calculadas dentro del espacio real o el recíproco indistintamente.

3.7.2 Orbitales Atómicos Numéricos

Una de las formas más eficientes para realizar los cálculos consiste en emplear una base de funciones localizadas y confinadas a un radio fuera del cual, valgan estrictamente cero. Este método permite utilizar un número muy reducido de funciones para lograr la convergencia, con la ventaja de reducir los costos computacionales utilizados. Existen programas que utilizan orbitales gaussianos u orbitales de Slater; y otros programas que construyen orbitales numéricos apropiados para cada problema. En particular, si se usan orbitales atómicos, éstos pueden expresarse como un producto de una función radial R_{ln} multiplicada por un armónico esférico Y_{lm} , en la siguiente forma:

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = R_{ln}(|\vec{r}_I|)Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (3.36)$$

donde $\vec{r}_I$ indica la posición del átomo I relativa al núcleo atómico; l , el momento angular; m la proyección del momento angular y n es un índice adicional para describir la parte radial (la función radial se anula para $|\vec{r}| > |\vec{r}_c|$). La función radial $R_{ln}(|\vec{r}_I|) \equiv R_{ln}(r)$ se tabula numéricamente y tiene una flexibilidad total para conseguir la forma funcional deseada, obteniéndose como la solución de una ecuación efectiva de la forma de Schrödinger para un pseudo-átomo con las mismas aproximaciones (pseudo-potenciales y potenciales de intercambio y correlación) contempladas en el sistema físico.

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) + V_{cut}(r) \right] R_{ln}(r) = \epsilon_{ln} R_{ln}(r) \quad (3.37)$$

donde $V_{eff}(r)$ es el potencial que define el comportamiento principal de $R_{ln}(r)$ y $V_{cut}(r)$ es un potencial de confinamiento que se incrementa abruptamente de manera tal que asegura un decaimiento paulatino de la función radial. Para cada especie atómica, la base mínima consiste en un dado número de orbitales atómicos, construídos mediante la elección de $V_{eff}(r)$ como un potencial radial auto-consistente del átomo libre. Estas bases mínimas tienen la posibilidad de ser subsecuentemente aumentadas con funciones de polarización de mayor momento angular, las cuales son elegidas en forma apropiada a partir de funciones hidrogénicas o catiónicas con potenciales de confinamiento variables $V_{cut}(r)$. La polarización de dichas funciones típicamente surge aglomerada en grupos de distinto momento angular, *spd* o *spdf*. La complejidad se refleja en la denominación

como base simple, doble, triple, etc.; que implica una mayor precisión en la descripción del sistema real.

Es importante destacar que si las funciones radiales son elegidas apropiadamente, se necesitará un número muy pequeño de funciones para construir una base con la cual se pueda describir el sistema en forma muy precisa. Además, ésto trae consigo una reducción considerable de los tiempos de procesador y de la cantidad de memoria necesaria para alcanzar la convergencia del sistema. Este método también permite la interpretación física de los resultados en forma directa como por ejemplo, análisis de población, densidad de estados proyectada, etc. Sin embargo, el método descrito presenta la desventaja de no poseer una forma sistemática de alcanzar la convergencia, es decir no hay una única manera de ampliar la base con la que se está describiendo el sistema. Por ello, suele ser necesario tiempo y esfuerzo considerables, tanto computacional como humano, para encontrar una base apropiada para la descripción del sistema y no hay una única manera de hallar las funciones que formarán la base. Es importante mencionar que las bases y pseudo-potenciales para los átomos de La, Sr, Mn y O, ya han sido desarrollados para su aplicación a otros sistemas que involucran manganitas [108].

3.7.3 Ondas Planas

La mayoría de los cálculos realizados en esta tesis fueron llevados a cabo con funciones base NAO implementadas en el código SIESTA. Sin embargo, una serie de cálculos para las energías de migración iónica se realizaron simultáneamente con el código QUANTUM ESPRESSO, con una arquitectura de bases de ondas planas y pseudo-potenciales.

El teorema de Bloch habilita a expandir la función de onda electrónica como un conjunto discreto de ondas planas. Por otro lado, en un sólido periódico que tiene una cantidad de electrones del orden del número de Avogadro, el espaciamiento entre los puntos k tiende a cero y se puede entonces considerar a k como una variable continua. Hasta aquí, un número infinito de electrones en el sólido es contemplado por un número infinito de puntos k , y únicamente un número finito de estados electrónicos están ocupados en cada punto k . Los estados ocupados en cada punto k contribuyen a las propiedades físicas como el potencial electrónico, la densidad electrónica y la energía total del sólido. Sin embargo, las funciones de onda electrónica en puntos k muy próximos entre ellos serán prácticamente idénticas y por ende, se torna posible representar las funciones de onda en una dada región del espacio de fases k simplemente por su valor en un punto k determinado. Una serie de métodos eficientes se han desarrollado con la finalidad de escoger una serie de puntos k especiales que permitan obtener más precisamente las propiedades físicas. En las simulaciones llevadas a cabo hemos empleado la metodología propuesta por Monkhorst y Pack [109], en la cual un mallado uniforme de puntos k es generado a lo largo de los tres vectores de red del espacio recíproco. La magnitud de cualquier error en la energía total, consecuencia de la insuficiencia del mallado de puntos k , puede ser siempre reducida hasta un valor arbitrariamente pequeño al emplear un conjunto más denso de puntos k . Por lo tanto, resulta crucial corroborar la convergencia de los resultados con respecto al número de puntos k en general.

Ahora, podemos expandir la función periódica $u_{\vec{k},v}(\vec{r})$ de la Ecuación (3.35) mediante

un conjunto de ondas planas, cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca ($\vec{G}$) del cristal periódico:

$$\mu_{v,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{v,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.38)$$

combinando este resultado con el teorema de Bloch, la función de onda electrónica puede escribirse como:

$$\psi_{v,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{v,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (3.39)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón inmerso en un potencial efectivo, como ser el potencial de Kohn-Sham definido previamente, la función de onda de KS puede expandirse con una base de ondas planas como la descrita en la Ecuación (3.39). Consecuentemente, la Ecuación (3.23) se reformula como:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{G}' + \vec{k}|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{v,\vec{G}'+\vec{k}} = \epsilon_v C_{v,\vec{G}+\vec{k}} \quad (3.40)$$

donde $\delta_{\vec{G},\vec{G}'}$ es un delta de Kronecker y refleja el hecho de que la energía cinética es diagonal en la base de momentos, y ϵ_v son las energías electrónicas. La ecuación anterior constituye la ecuación más básica del tipo de Schrödinger de un cristal periódico expandido con una base de ondas planas. Por otro lado, la sumatoria sobre los vectores de red recíprocos $\vec{G}'$ implica que se necesita un número infinito de ondas planas para resolver la Ecuación (3.40). Afortunadamente, los coeficientes $C_{v,\vec{G}+\vec{k}}$ para las ondas con energía cinética pequeña tienen típicamente un mayor peso comparado con los correspondientes a ondas planas de mayor energía cinética. Ésto permite que la base de ondas planas pueda ser truncada, de manera tal de incluir solamente ondas planas que posean una energía cinética menor que un valor particular de energía de corte, identificado generalmente como E_{cut} :

$$\frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.41)$$

Emplear una base finita introduce una nueva fuente de error, que en este caso puede ser reducida arbitrariamente al aumentar el número de ondas planas o correspondientemente el valor de E_{cut} . Por lo tanto, se deben llevar a cabo los estudios de convergencia apropiados con el fin de determinar un valor de E_{cut} suficientemente convergido para calcular la propiedad de interés con la exactitud requerida.

3.8 Pseudo-potenciales

Es un hecho establecido en forma concluyente que la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos están primordialmente determinadas por los electrones de valencia más que por los electrones internos o de carozo. Por otro lado, el alto grado de

confinamiento de los electrones internos involucra una enorme cantidad de ondas planas para la descripción de su función de onda. Podemos vislumbrar una contradicción fundamental dado que la descripción de un electrón muy poco determinante en su rol dentro del enlace químico, requiere un elevado costo computacional. Con el fin de morigerar este inconveniente práctico, en la aproximación de pseudo-potenciales se reemplaza el potencial iónico puro con un pseudo-potencial más débil y continuo. Esta idea fue en principio sugerida por Fermi, sin embargo el primer estudio sistemático fue publicado por Phillips y Kleinman. Los pseudo-potenciales son entonces operadores que actúan en un sistema que debe contener únicamente electrones de valencia, substituyendo el potencial iónico real de tal forma que su comportamiento químico sea alterado en el menor grado posible. Consideremos la división de los orbitales electrónicos de un sistema molecular en orbitales internos $\psi_i^c(\vec{r})$ y de valencia $\psi_i^v(\vec{r})$. por definición, estos forman un conjunto ortogonal y la ortogonalidad de los electrones de valencia con respecto a los del carozo es lo que fuerza a los primeros a tener variaciones abruptas en la región interna del átomo. Los orbitales de valencia pueden ser escritos como la suma de una función suave (denominada pseudo-función de onda) y una función oscilante que resulta de la ortogonalización de los orbitales de valencia respecto a los orbitales internos:

$$\psi_i^v(\vec{r}) = \tilde{\psi}_i^v(\vec{r}) - \sum_j \langle \psi_j^c | \tilde{\psi}_i^v \rangle \psi_j^c(\vec{r}) \quad (3.42)$$

Estos pseudo-orbitales son funciones suaves y ya no más ortogonales a los orbitales internos (los orbitales reales de valencia pueden ser reconstruidos a partir de los mismos). Simultáneamente, verifican una ecuación del tipo de Schrödinger:

$$[T + V^{PS}(\epsilon_i^v)] \tilde{\psi}_i^v(\vec{r}) = \epsilon_i^v \tilde{\psi}_i^v(\vec{r}) \quad (3.43)$$

donde

$$V^{PS}(\epsilon_i^v) = V + V^R(\epsilon_i^v) \quad (3.44)$$

$$V^R(\epsilon_i^v) \tilde{\psi}_i^v(\vec{r}) = \sum_j (\epsilon_i^v - \epsilon_j^c) \langle \psi_j^c | \tilde{\psi}_i^v \rangle \psi_j^c(\vec{r}) \quad (3.45)$$

en donde V es el potencial iónico real y $V^{PS}(\epsilon_i^v)$ es el pseudo-potencial, que ahora es un operador no local (no es diagonal en el espacio real) y dependiente de la energía buscada y del momento angular orbital, por lo que la resolución debe hallarse en forma auto-consistente. A grandes distancias del núcleo iónico, el pseudo-potencial $V^{PS}(\epsilon_i^v)$ es idéntico al potencial original V debido a que los orbitales de carozo son prácticamente nulos (el término $V^R(\epsilon_i^v) \tilde{\psi}_i^v(\vec{r})$ se hace cero). En la región del carozo, sin embargo, los dos potenciales son sumamente distintos: el segundo término de la Ecuación (3.44) es repulsivo ($\epsilon_i^v - \epsilon_j^c > 0$), cancelando la intensa atracción del potencial iónico cerca del núcleo. Como consecuencia, las pseudo-funciones de onda son suaves y no oscilan violentamente en la región interna. En general, se plantean dos propósitos fundamentales en el formalismo de pseudo-potenciales. Primero, hacer uso de un pseudo-potencial mucho más débil con el

objetivo de eliminar a los electrones internos del átomo, los cuales requieren un número importante de ondas planas (funciones base) para ser descriptos. Y segundo, anular las oscilaciones rápidas de la función de onda de los electrones de valencia en la región espacial en la que se superponen con los electrones de carozo, consecuencia de la ortogonalidad de las funciones de onda. Estas consideraciones se reflejan y se visualizan el panel (a) de la Figura 3.2, donde puede apreciarse que el pseudo-potencial es mucho menos intenso que el potencial *all-electron* y que las pseudo-funciones de onda no tienen nodos radiales dentro de la región de coexistencia con los electrones internos. Además, es menester que en la implementación de pseudo-potenciales se cumpla la igualdad de ambos, potenciales y funciones de onda, para todos los valores mayores que un radio de corte determinado r_c respecto a las mismas funciones *all-electron*. La forma más extendida para expresar el pseudo-potencial es la siguiente:

$$V^{PS}(\vec{r}) = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l^{PS}(r) \langle Y_{lm}| \quad (3.46)$$

Dentro de la variedad de pseudo-potenciales disponibles, una clase importante y por otro lado empleada en el desarrollo de esta tesis, es la denominada pseudo-potenciales que conservan la norma. Los pseudo-potenciales que conservan la norma cumplen el requerimiento de que la pseudo-función de onda y la función de onda *all-electron* concuerden más allá de un radio de corte elegido r_c y que la densidad integrada entre 0 y r_c para ambas curvas sean iguales (conservación de la norma). Hay muchos ejemplos de pseudo-potenciales que conservan la norma, a continuación mencionamos algunos icónicos: Troullier y Martins [110], Hamann, Schlüter y Chiang (HSC) [111] y Vanderbilt [112].

Cabe mencionar que los pseudo-potenciales que conservan la norma dan lugar a pseudo-funciones de onda menos suaves en comparación con el tratamiento *all-electron* cuando se modela elementos livianos de la tabla periódica como el O y metales de transición localizados como el Ni, precisamente debido a la condición de conservación de la norma. Se observa esta situación en el apartado (b) de la Figura 3.2 para el caso particular del orbital $2p$ del oxígeno, donde no se aprecia prácticamente ninguna mejora de la componente radial de la función de onda para el pseudo-potencial que conserva la norma respecto a la contraparte *all-electron*. Para superar este obstáculo, Vanderbilt [113] propuso una modificación radical al flexibilizar la conservación de la norma y así relajar la condición de que la pseudo-función de onda dentro de la región de carozo debe tener la misma carga (densidad integrada) que la función de onda *all-electron*. De esta manera, puede escogerse un mayor valor para r_c y la pseudo-función de onda resulta más suave que la función de onda *all-electron* como se muestra a la derecha de la Figura 3.2. Claramente, se introduce un déficit en la carga de la región interior que es compensada con cargas localizadas adicionales, centradas en el átomo (la carga adicional es definida como la diferencia de carga entre la función de onda *all-electron* y la pseudo-función de onda) y por conveniencia se le atribuye un carácter de pseudo-carga. Esta clase de pseudo-potenciales se denominan *ultrasoft*, y permiten emplear un menor valor de E_{cut} para los cálculos.

La sinergia que surge de la combinación de DFT con bases de ondas planas o localizadas y el empleo de pseudo-potenciales ha convertido este esquema en una metodología

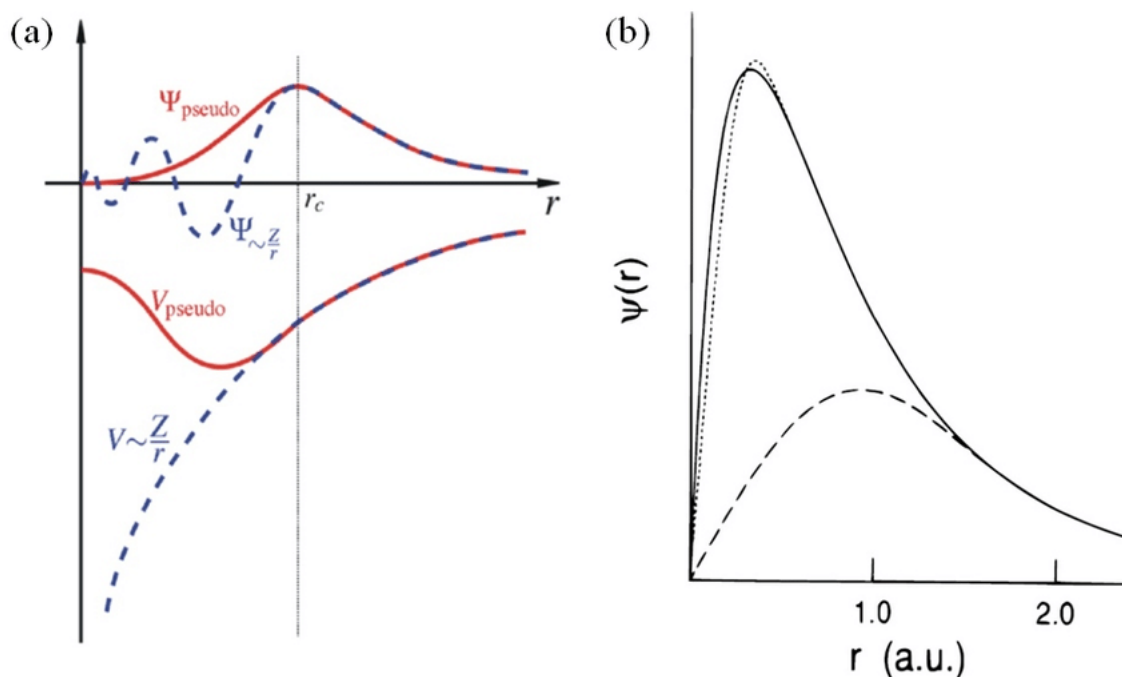


Figura 3.2: *Diferencias entre los métodos all-electron y con pseudo-potenciales. a) ilustración esquemática del potencial all-electron (línea a trazos) y del pseudo-potencial (línea continua) y de sus respectivas funciones de onda Ψ . La distancia a la que los valores de las funciones para ambos formalismos coinciden se indica como r_c . b) Función de onda radial 2p del oxígeno empleando el método all-electron (línea continua), pseudo-función de onda calculada con el pseudo-potencial HSC que conserva la norma (línea punteada) y ultrasoft de Vanderbilt (línea a trazos).*

universal en los cálculos de estructura electrónica de sistemas de materia condensada.

3.9 Método de la Banda Elástica

Un problema concurrente e importante en la química teórica y la física de la materia condensada es la identificación del mecanismo involucrado en el reordenamiento de un grupo de átomos de una configuración estable a otra. El método de la banda elástica NEB, es un formalismo que permite la identificación del camino de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés de *Minimum Energy Path*) entre dos configuraciones estables de la superficie multidimensional de energía potencial, 3N-dimensional, para un sistema tridimensional constituido por N átomos. El MEP se emplea frecuentemente para definir la coordenada de reacción para transiciones que engloban tanto reacciones químicas, como cambios conformacionales de moléculas o procesos de difusión en sólidos. Conceptualmente, a partir de un estado inicial y final conocido se generan por interpolación lineal una serie de imágenes intermedias entre los mismos, de manera de realizar una minimización global y simultánea para encontrar la trayectoria que involucra la mínima energía, como se ejemplifica en la Figura 3.3. La minimización se efectúa a partir de una función que equivale a una fuerza armónica acoplada entre las imágenes que conforman el camino, en otros

términos, las imágenes están unidas por resortes. Durante el proceso de minimización y para cada ciclo auto-consistente, la fuerza que actúa sobre una imagen determinada es la suma de la fuerza del resorte a lo largo de la tangente local y de la fuerza perpendicular a ésta, la cual surge del cálculo del gradiente de la energía potencial. El máximo de energía sobre esta trayectoria corresponde al punto de ensilladura o estado de transición y proporciona la barrera energética que se debe superar para que se produzca la reacción, conocida como energía de activación. Los puntos de ensilladura sobre la superficie de energía potencial satisfacen la condición de que el gradiente de la energía es cero, sin embargo es una condición necesaria pero no suficiente, debido a que otra clase de puntos críticos, como los mínimos de energía también la cumplen. Para validar que realmente se está en presencia de un punto de ensilladura es necesario realizar un cálculo de frecuencias de vibración (fonones). En este punto, solamente una frecuencia debe ser imaginaria y debe corresponder al modo de vibración en la dirección del camino de reacción hacia donde la energía disminuye.

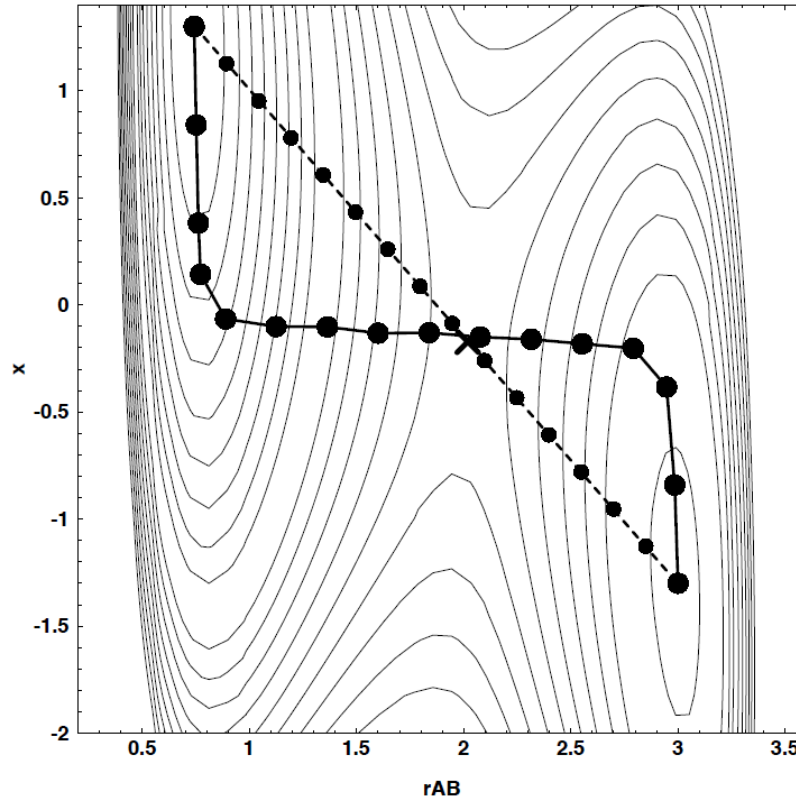


Figura 3.3: Gráfico de las curvas de nivel de una superficie de energía potencial para un modelo unidimensional. Un átomo B puede formar un enlace químico con los átomos fijos A o C y simultáneamente está acoplado armónicamente a otro átomo D. El eje horizontal representa la distancia A-B y el eje vertical, la distancia B-D. Se muestra la configuración inicial y final de un procedimiento NEB con 16 imágenes intermedias. La interpolación lineal entre el estado inicial y final se indica con la línea a trazos y los círculos pequeños sobre la línea corresponden a las configuraciones iniciales para las imágenes en la banda elástica. Extraído de la Ref. [114].

El método NEB realmente constituye una modificación a la propuesta del método de estados encadenados, en el cual varias imágenes del sistema se conectan con resortes armónicos de longitud natural cero para delinear una trayectoria. Sobre dicho camino se define una función objetivo:

$$S(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P V(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2 \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial S(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{P-1})}{\partial \vec{R}_k} \rightarrow 0 \quad (3.48)$$

la misma es minimizada con respecto a las imágenes intermedias $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{P-1}$ usando un algoritmo de optimización no lineal y la fuerza actuante sobre la imagen i resulta:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) + \vec{F}_i^s \quad (3.49)$$

donde

$$\vec{F}_i^s = k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) \quad (3.50)$$

Una serie de propuestas se han contemplado para evitar los inconvenientes que acarrea esta metodología y el método NEB incorpora las fortalezas de todos estos enfoques previos. En el mismo se lleva a cabo una minimización de una banda elástica, sin embargo la componente perpendicular de la fuerza armónica del resorte y la componente paralela de la fuerza real son excluidas. Por lo tanto, la fuerza sobre la imagen i ahora resulta ser:

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel} \quad (3.51)$$

donde $\hat{\tau}_{\parallel}$ es un versor tangente a la trayectoria y $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp} = \vec{\nabla}V(\vec{R}_i) - \vec{\nabla}V(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel}$. La descomposición y exclusión de estas fuerzas desacopla la dinámica de la trayectoria propiamente dicha de la distribución de imágenes elegidas para representar discretamente el camino de reacción. La fuerza armónica de los resortes por lo tanto no interfieren en la relajación de las imágenes en forma perpendicular a la trayectoria y la configuración relajada satisface $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp} = 0$, es decir, que yace sobre la camino de mínima energía.

3.10 Orbitales flotantes

Para simular un sitio vacante en una estructura cristalina, explícitamente se debe eliminar el átomo que originalmente ocupaba dicha posición, y para compuestos iónicos también debe analizarse el estado de carga de la vacancia, en el caso de que haya estados electrónicos asociados a la misma. Al emplear un código computacional que utiliza como base un conjunto de funciones orbitales localizadas que se anulan para una distancia mayor que un radio de corte predeterminado, es factible que estados localizados en la vecindad del sitio vacante no puedan ser bien reproducidos, si se elimina la base de funciones de onda localizadas cerca de la vacancia [115]. El código SIESTA incluye una

alternativa que consiste en colocar un átomo ficticio en la posición de la vacancia (denominado orbital flotante). Este procedimiento implica eliminar el átomo y su descripción del carozo (pseudo-potencial), manteniendo el conjunto de funciones de onda atómicas que conforman la base, sin necesidad de incluir los correspondientes electrones de valencia; manteniendo la neutralidad del sistema. Esta técnica permite tener una mejor descripción de la relocalización de la carga eléctrica que se produce en el sistema debido a la vacancia [116].

Para simular la superficie de cualquier material, la problemática es similar. Las funciones de onda localizadas en la discontinuidad entre el material y el espacio vacío permiten tener una mejor descripción de los orbitales con componentes en la dirección perpendicular a la superficie (usualmente la dirección z), al reproducir de manera más fidedigna el decaimiento exponencial correspondiente a una función de onda a grandes distancias. El mismo artificio puede emplearse, incluyendo una capa atómica extra sobre el plano terminal “real” constituida exclusivamente por orbitales flotantes. En este trabajo se ha hecho uso de este recurso y se dará más detalle en el Capítulo 6.

3.11 Parámetros estructurales

El análisis geométrico llevado a cabo en este trabajo se centra en las posiciones resultantes de los átomos de Mn y su configuración como átomo central de un octaedro formado por iones O, ya que es la interacción de los electrones de dichos elementos con la red cristalina lo que gobierna las propiedades de transporte y magnéticas de las manganitas.

Pueden enumerarse dos consecuencias que ocurren debido al dopaje con el ion divalente Sr^{2+} . En primer lugar, tiene un radio atómico diferente al ion La^{3+} , lo que da lugar a la distorsión geométrica de la estructura. En segundo lugar, posee una carga eléctrica mayor que el ion La^{3+} , lo que conlleva a la modificación del estado de valencia del ion Mn, pasando de la totalidad de iones Mn^{3+} en el compuesto terminal LaMnO_3 a una relación entre iones $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ proporcional al valor del dopaje en la composición con el metal divalente. La existencia de ambos estados de oxidación del Mn es el elemento determinante en el mecanismo de doble intercambio, el cual explica el estado fundamental ferromagnético en esta región del diagrama de fases.

Teniendo en cuenta estos factores, es importante caracterizar la geometría del octaedro de oxígenos mediante parámetros estructurales como la inclinación de su eje con respecto a los ejes cristalográficos pseudocúbicos, el desplazamiento del ion Mn del baricentro del octaedro, el ángulo medido tomando como átomo central el ion O que conecta dos octaedros por sus vértices, etc. Debemos recalcar que ha sido necesario definir formalmente los parámetros para caracterizar las estructuras de esta tesis, como se detalla a continuación.

3.11.1 Ángulo de inclinación del octaedro MnO_6

Este ángulo caracteriza la distorsión de la estructura cristalina que ocurre al existir una diferencia entre el tamaño de los cationes dopantes (en este caso la diferencia entre el radio iónico del La^{+3} y del Sr^{+2}). Esta distorsión se manifiesta como una inclinación

de los octaedros formados por los oxígenos que contienen al metal de transición en su centro (ion Mn) con respecto a los ejes cristalográficos pseudo-cúbicos. Existen diferentes criterios en la literatura para definir este ángulo, teniendo en cuenta que los octaedros pueden estar levemente deformados y no son estrictamente regulares; y que la posición del ion Mn no coincide exactamente con el baricentro del mismo. Esta definición no es trivial, y en este trabajo se ha optado por utilizar dos formas de cuantificar esa distorsión.

La primera opción es considerar la línea que une los oxígenos en vértices opuestos del octaedro y definir el ángulo denominado α , subtendido entre este vector y uno de los vectores base de la celda pseudocúbica ($[100]$, $[010]$ y $[001]$) como se aprecia en el esquema de la Figura 3.4. Puntualmente, este criterio tiene la desventaja que no permite definir el ángulo de inclinación para una superficie con un plano terminal MnO_2 , ya que no se puede definir un octaedro sino solamente una pirámide de base tetragonal. Los valores para los *slabs* estudiados con estos planos terminales fueron entonces calculados usando como vector el definido por el ion O situado en el vértice de la pirámide y el ion Mn. Debe tenerse en cuenta que, como generalidad luego de la relajación de la estructura atómica, el manganeso no se ubica sobre la línea que une los oxígenos apicales.

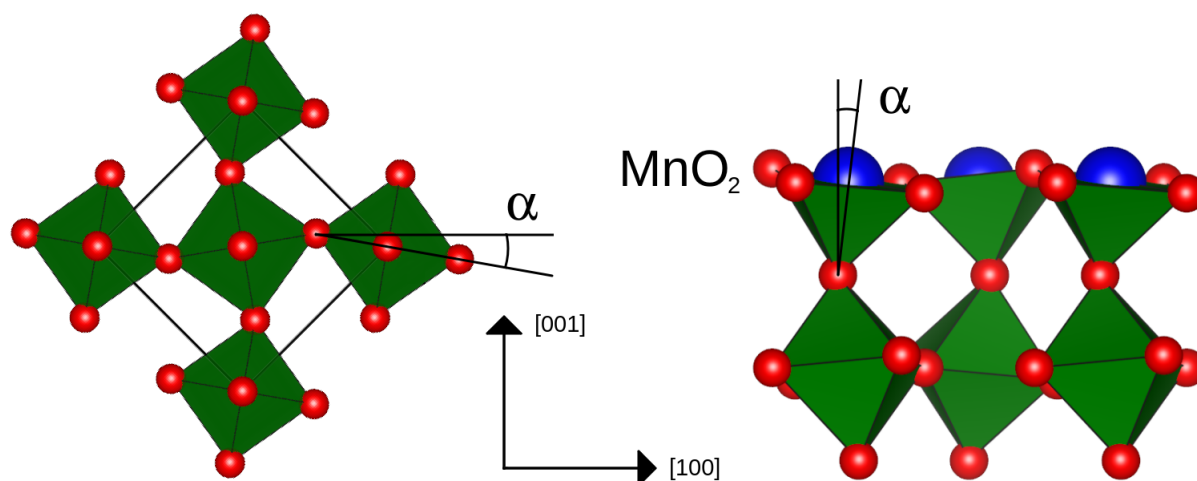


Figura 3.4: *Inclinación de los octaedros de oxígeno. A la izquierda: ángulo de inclinación (α) de los octaedros en el volumen, se indica arbitrariamente con respecto a la dirección $[100]$. A la derecha: Superficie de una película crecida en la dirección $[001]$ con plano terminal MnO_2 . El ángulo de inclinación respecto a la dirección $[001]$ debe definirse entre el oxígeno inferior y el átomo de Mn superficial. Las esferas rojas representan átomos de O y las esferas azules, de Mn. Los cationes La y Sr no se grafican por simplicidad.*

La segunda opción es considerar el plano definido por los cuatro iones O que se encuentran en la capa atómica MnO_2 . Un vector normal al plano antedicho y el vector de referencia de la celda pseudocúbica ($[100]$, $[010]$ y $[001]$) definen el ángulo β , que puede tomarse para caracterizar la inclinación el octaedro, como se esquematiza en la Figura 3.5. Esta manera de definir la inclinación permite tener un valor para las superficies que coincida con el criterio usado en todas las capas atómicas, pero no está exento de

falencias, ya que también generalmente ocurre que los cuatro iones O no son coplanares. La solución adoptada fue considerar un plano que cumpla la condición de estar a igual distancia de cada uno de los átomos de oxígeno no coplanares. Teniendo esta información, es posible también medir la distancia perpendicular del ion Mn al plano considerado y así cuantificar el fenómeno conocido como *buckling*, que se origina cuando el ion Mn no se encuentra coplanar a los oxígenos. En la sección siguiente describimos en detalle el parámetro para caracterizar este fenómeno.

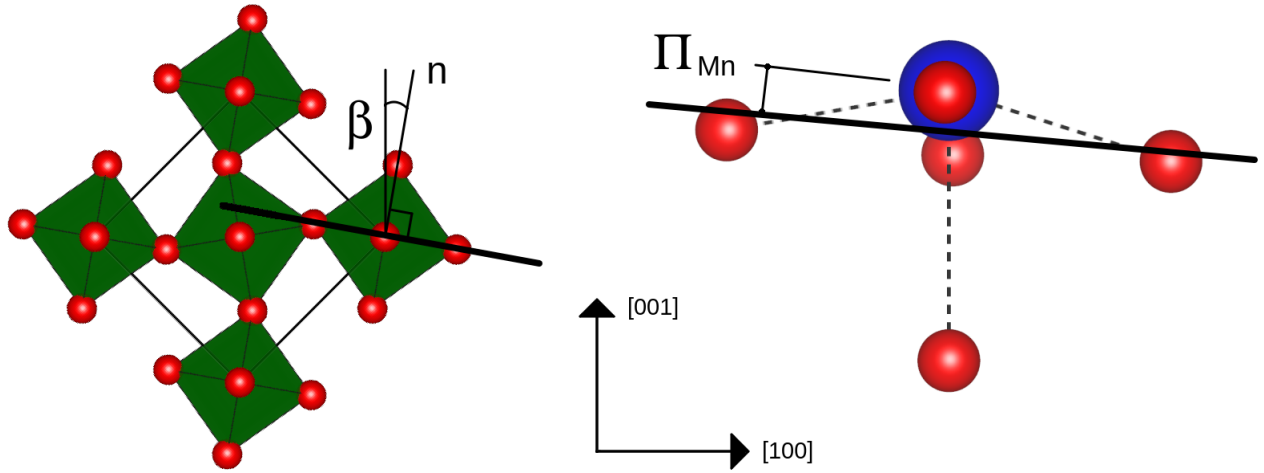


Figura 3.5: *Inclinación de los octaedros de oxígeno y buckling de los iones Mn. A la izquierda: ángulo de inclinación (β) de los octaedros en el volumen, se indica arbitrariamente con respecto a la dirección $[100]$. A la derecha: Detalle de la determinación del buckling a partir del plano de mejor ajuste de los oxígenos. Los tamaños atómicos se han reducido y los desplazamientos aumentado por claridad. Misma notación que en la Fig. 3.4.*

3.11.2 *Buckling* del ion Mn

Este parámetro mide el desplazamiento del ion Mn con respecto al centro geométrico del octaedro. Este desplazamiento también se reporta en la literatura [117], y observamos que el mismo se produce para todos los iones Mn en un plano atómico MnO_2 , en forma prácticamente perpendicular a este último.

En este caso también existen diferentes definiciones, el primer criterio emplea el mismo plano de referencia utilizado en la medición de la inclinación del octaedro (ver Sección 3.11.1) y considera el *buckling* como la distancia del ion Mn a dicho plano (ΔMn), como se ilustra a la derecha de la Fig. 3.5. La ventaja de este criterio es que permite obtener un resultado para los átomos de Mn en el caso de una película con un plano superficial MnO_2 , la desventaja surge cuando los oxígenos no se encuentran en el mismo plano. En este caso existe una ambigüedad en la definición que se estudiará en cada caso particular. El segundo criterio consiste en tomar como valor de *buckling* la diferencia de las distancias calculada entre el ion Mn y el ion O superior e inferior respectivamente como se muestra en la Fig. 3.6, es decir, $\text{Mn}_{\text{buck}} = \frac{1}{2} \times (d_{\text{MnO}}^{\text{sup}} - d_{\text{MnO}}^{\text{inf}})$. Esta metodología tiene la ventaja

de indicar, sencilla y cuantitativamente, en qué sentido y cuánto se desplaza el ion Mn. Los resultados muestran que el corrimiento se produce siempre acercándose a la superficie (para la terminación MnO_2), validando resultados obtenidos en trabajos previos [117]. Con este criterio de medición, al igual que en el caso anterior, no es posible determinar el *buckling* de los iones Mn de la superficie en el caso de los *slabs* con plano terminal MnO_2 .

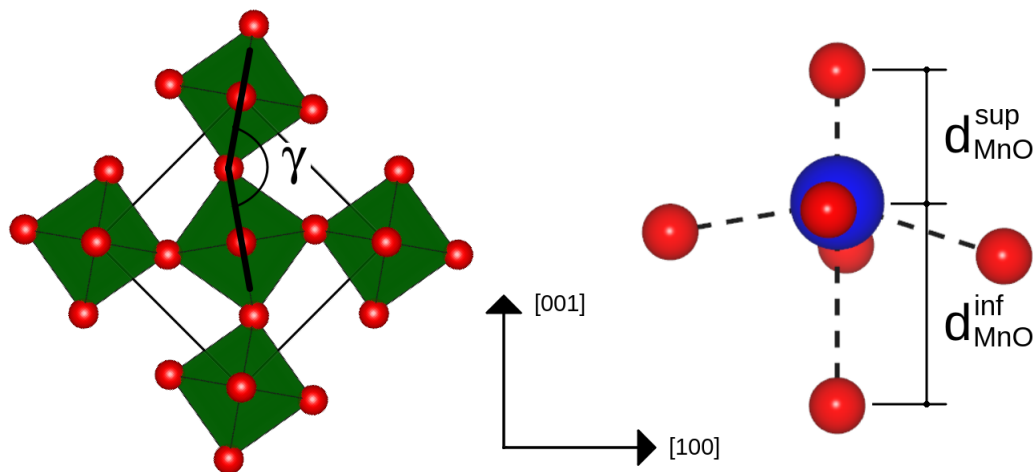


Figura 3.6: *Ángulo de enlace Mn - O - Mn y buckling de los iones Mn. A la izquierda: ángulo de enlace (γ) de los octaedros en el volumen, se indica arbitrariamente en la dirección [001]. A la derecha: Criterio alternativo para cuantificar el buckling a partir de las distancias de ion Mn a los oxígenos apicales. Los tamaños atómicos se han reducido y los desplazamientos aumentado por claridad. Misma notación que en la Fig. 3.4.*

3.11.3 Ángulo de enlace Mn-O-Mn

Otra medida estructural alternativa lo constituye el valor del ángulo subtendido entre iones Mn - O - Mn (γ). Este ángulo, en una estructura cúbica ideal vale 180° . Cuando existe una distorsión, como en el caso de las manganitas con dopaje, este ángulo está comprendido en el rango $150^\circ < \gamma < 180^\circ$. La distorsión afecta a la estructura electrónica y usualmente se evidencia en la banda que surge de la hibridización de los niveles p del oxígeno y los e_g del manganeso. El solapamiento de estos orbitales decrece con la distorsión y la relación entre el ancho de banda electrónico W y el ángulo de enlace γ se ha estimado como $W \propto \cos^2 \gamma$ [14].

En esta tesis se optó por la medición directa de los valores del ángulo de enlace Mn - O - Mn, utilizando la información de las coordenadas atómicas relajadas para todas las variantes consideradas. Cada ion Mn se encuentra VI-coordinado en la estructura, por ende existe la posibilidad de la determinación de tres ángulos de enlace distintos; sin embargo en los *slabs* se decidió sólo realizar la medición del enlace Mn-O-Mn en la dirección del eje c , perpendicular a los planos atómicos MnO_2 y LaSrO debido a que nos focalizamos en el comportamiento de los orbitales con componentes perpendiculares al plano superficial. Un esquema se puede ver a la izquierda en la Fig. 3.6.

Capítulo 4

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en volumen

En este capítulo exploramos las propiedades de volumen de la manganita, tanto en su fase pristina como con deficiencia de oxígeno, a modo de plataforma para abordar luego el estudio de las superficies. En primer lugar, caracterizamos los parámetros estructurales presentes en la estructura en volumen, los cuales servirán como referencia posterior para validar la modelización de los *slabs* en el capítulo siguiente. Luego exploramos las densidades de estado para analizar los orbitales que se sitúan en las proximidades del nivel de Fermi. Finalmente, introducimos vacancias de oxígeno para obtener los correspondientes valores de energía de formación en volumen y exploramos diferentes configuraciones magnéticas propuestas. El estudio de las vacancias de oxígeno lo discutimos en dos casos límites, una baja concentración de vacancias que representa un defecto aislado y una alta concentración de vacancias, que introduce posibles interacciones entre defectos. Los resultados obtenidos en este capítulo serán de radical importancia para interpretar luego los resultados que involucran la influencia de la superficie.

4.1 Introducción

Existe abundante evidencia que muestra el impacto de las vacancias de oxígeno en las propiedades funcionales de los óxidos con estructura perovskita, modificando la interrelación entre los grados de libertad de carga, de espín, orbital y de la red. En las manganitas de valencia mixta, la coexistencia de ferromagnetismo y conducción metálica ha sido tradicionalmente descripta a través de la combinación de un fuerte acoplamiento electrón-fonón y el mecanismo de doble intercambio en el cual los electrones de los orbitales 3d del Mn se transfieren a través de orbitales 2p del oxígeno, como ha sido presentado en Capítulo 2. La presencia de una vacancia de oxígeno suprime este mecanismo, induciendo distorsiones estructurales y cambios en la estructura electrónica y magnética, los cuales podrían tener consecuencias dramáticas. Un amplia cantidad de estudios, tanto experimentales como teóricos, se han abocado a identificar estos efectos y mitigar las consecuencias negativas que pueden plantear para aplicaciones tales como la espintrónica [118, 119]. Como contrapartida, existen casos en donde el entendimiento de las vacancias de oxígeno es buscado para potenciar sus efectos positivos, como por ejemplo en aplicaciones de catálisis o celdas de combustible de óxido sólido [120].

La espectroscopía de foto-electrones de rayos-X (XPS, por las siglas del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y la espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS, por las siglas del inglés *X-ray Absorption Spectroscopy*) en niveles de *core* del oxígeno o manganeso es utilizada para identificar la presencia de vacancias de oxígeno en muestras crecidas bajo diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno y temperatura, o sometidas a tratamientos de recocido. Aunque el espectro de foto-emisión del O-1s y el espectro XAS en el borde de absorción K del oxígeno muestran características que pueden correlacionarse con estados asociados a vacancias de oxígeno, posiblemente la evidencia más clara de su presencia surge del espectro XAS correspondiente al borde de absorción L del Mn. Particularmente, se ha atribuido un pico o un hombro prominente a energías de ~ 640 eV a la presencia de la especie Mn^{+2} , que no corresponde al conjunto de valencia mixta $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ característico de LSMO estequiométrico [121]. Es posible inclinarse a pensar que la vacancia de oxígeno actúa como un defecto donador de carga, y que los electrones extra se localizan en la proximidad del defecto, dando lugar al pico atribuido al Mn^{+2} . En efecto, cálculos de primeros principios empleando DFT han demostrado la existencia de un nivel de defecto en el *gap* del canal minoritario de espín [82, 122, 119, 123]. La ocupación parcial de este nivel resulta en la pérdida del carácter medio-metálico de LSMO y ha sido asociada con la degradación de las propiedades magnéticas del sistema [82, 122]. Sin embargo, los cálculos también muestran que la posición del nivel de defecto es sensible a las relajaciones estructurales [119, 123] y se encuentra localizado en muchos casos por sobre el nivel de Fermi, cercano al borde de la banda de conducción y con la consecuente reducción del *pseudo-gap*. Experimentos de fotoemisión ultravioleta adicionalmente muestran una reducción significativa de la función trabajo en muestras en donde el pico asociado al Mn^{+2} en espectros XAS es observado [124], lo que evidencia que los electrones adicionales cedidos por la vacancia de oxígeno juega un rol importante en modular las propiedades físicas del material.

La separación del espectro XPS correspondiente al nivel 3s del Mn es empleado usualmente para estimar el estado de oxidación y el momento magnético de dichos átomos [125] aplicando la relación empírica $V_{\text{Mn}} = 9.67 - 1.27 \times \Delta E_{3s}/\text{eV}$ [125]. Un incremento de esta separación fue reportado en muestras con un contenido significativo de vacancias de oxígeno [123, 126], correspondiendo a una disminución en la valencia formal de los iones Mn. Sin embargo, también la tendencia opuesta se encontró en muestras recocidas en ultra alto vacío (UHV) por largos períodos de tiempo (condiciones en las cuales se presume que se promueve la existencia de vacancias de oxígeno), y no expuestas al aire [82]. Podríamos argumentar que en dichas condiciones ese estado relacionado a la especie Mn^{+2} no se ha formado en la superficie [82, 127] y que el espectro XPS en este caso revela un incremento en la covalencia del enlace de los iones Mn. Curiosamente, el vaciamiento del estado de defecto predicho en cálculos previos con DFT se puede correlacionar con una mayor hibridización del enlace $\text{Mn}_d\text{-O}_p$ (dado por el corrimiento rígido de la DOS en el sistema reducido) y un incremento de la distancia Mn-Mn mediados por el sitio vacante que se encuadra adecuadamente con la ligera expansión en el volumen detectada a partir de experimentos de difracción de rayos-X [128, 123]. La recopilación de estos resultados contradictorios encontrados en la literatura sugiere pensar que bajo determinadas circunstancias el nivel de defecto electrónico puede estar ocupado, y en otras condiciones, puede estar vacío. Esta dicotomía constituye la principal motivación específica de este capítulo

para dilucidar el comportamiento electrónico del defecto y las consecuencias que puede traer en las propiedades del compuesto LSMO.

4.2 Metodología de cálculo

Para las simulaciones empleamos el código SIESTA [129] dentro de la aproximación GGA [130] (aproximación de gradientes generalizados), usando el funcional de intercambio y correlación WC [131] (Wu-Cohen, modificación del funcional PBE). Aunque las manganitas pertenecen al grupo de sistemas con electrones fuertemente correlacionados, el uso de metodologías computacionales que acentúan las interacciones coulombianas entre orbitales altamente localizados, como DFT + U [106, 132] o funcionales híbridos [133] (HSE [134], B3LYP [135], PBE0 [136], etc.) ha sido demostrado no ser necesario por estudios previos [137, 73, 108, 117] en el rango de composición analizado y para el sistema pristino, caracterizado por un estado metálico y distorsiones de Jahn-Teller dinámicas. Sin embargo, las observaciones experimentales reflejan un comportamiento diferente para muestras de LSMO con deficiencia de oxígeno tal como una transición metal-aislante acompañada por la modulación amplia de un comportamiento paramagnético-ferromagnético en temperaturas del orden de los 170 K y con un pequeño valor de la magnetización por átomo de manganeso ($0.6 \mu_B/\text{Mn}$) [80, 81, 138]. Por otro lado, hay una clara evidencia de desproporción de carga basada en la existencia de especies de Mn^{+2} asociadas a vacancias de oxígeno en la superficie de películas de LSMO [126, 121]. Estas consideraciones contribuyen a un debate todavía no resuelto sobre la descripción adecuada de estos sistemas basada en el formalismo de DFT. Uno de los objetivos de esta tesis es esclarecer este tópico, para lo cual exploramos la implementación invariante rotacional de DFT + U considerando un rango de valores para el parámetro de Hubbard entre 0 y 4.5 eV (se adopta un valor constante para $J = 0.9 \text{ eV}$). Se emplearon pseudopotenciales no locales del tipo Troulliers-Martins [110], que conservan la norma y los cuales son factorizados según el método de Kleinman-Bylander [139]. Tanto los pseudopotenciales como las bases usadas en esta tesis fueron desarrollados y optimizados como se detalla en la Ref. [108]. El pseudopotencial del Mn fue generado usando la configuración atómica $3s^2 3p^6 3d^5 4f^0$ con radios de corte 1.39, 1.88, 1.48 y 1.88 para los orbitales s, p, d y f, respectivamente. En el caso del oxígeno, se utilizó la configuración $2s^2 2p^4 3d^0 4f^0$ con radios de corte igual a 1.14 para cada uno de los canales s, p, d y f. Para el Sr, la configuración de valencia para el pseudopotencial es $4s^2 4p^6$ (el radio de corte es 1.49 para ambos casos) $4d^0 4f^0$ (con radio de corte 1.99). El pseudopotencial del La fue generado usando la configuración atómica $5s^2 5p^6 5d^0 4f^0$ con radios de corte 1.83, 2.19, 3.06 y 1.39 para los orbitales s, p, d y f, respectivamente. Para el Mn, La y Sr se consideraron efectos relativistas, pero se descartaron interacciones espín-órbita. En estos tres pseudopotenciales, también se incluyeron estados tipo *semicore*. Finalmente, para modelar la vacancia se recurrió al mismo pseudopotencial utilizado para el átomo de O descrito anteriormente y la implementación de un átomo *ghost* en el sitio vacante [116]. En el estudio de estos sistemas, empleamos un *cutoff* de 1600 Ry para realizar las integraciones numéricas en el espacio real para todos los casos y un mallado de puntos k de $18 \times 18 \times 18$ en el espacio recíproco para la supercelda $2 \times 2 \times 2$ de 40 átomos, de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [109], para

la optimización estructural (para las superceldas más grandes, la reducción de la densidad de puntos k es proporcional al incremento de tamaño). Para la determinación de la densidad electrónica, hacemos uso de una grilla más fina de puntos k con la finalidad de obtener una descripción más precisa de los estados relevantes. La temperatura electrónica se fijó en 10 K para reproducir correctamente las ocupaciones electrónicas en las cercanías del nivel de Fermi. Finalmente, empleamos el algoritmo de optimización de coordenadas de gradientes conjugados implementado en SIESTA, tomando como valor umbral para las fuerzas sobre los átomos $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}$ y para la presión interna de la celda 0.1 GPa . En la Figura 4.1 se muestra el estudio de convergencia de los parámetros libres del cálculo para la supercelda $2 \times 2 \times 2$, en donde se aprecia que obtenemos una dispersión no mayor a 1.25 meV/f.u. (5 átomos), que podemos definir de ahora en adelante como el error en todos nuestros resultados de las simulaciones.

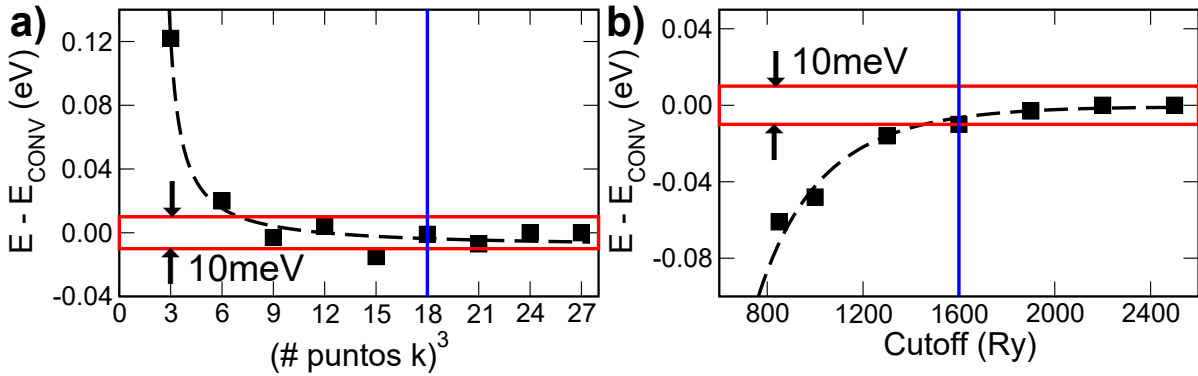


Figura 4.1: *Convergencia de los parámetros de cálculo en SIESTA. a) Variación de la energía del sistema (eV) en función del número de puntos k según Monkhorst-Pack [109]. b) Variación de la energía del sistema (eV) en función del mallado en el espacio real (Ry). La línea vertical azul indica los valores adoptados en cada caso.*

4.3 Celdas

En esta sección describimos las diferentes celdas utilizadas para simular diversas estequiometrías de la manganita LSMO, en su fase de volumen. Con la finalidad de explorar los diferentes grados de reducción, se emplea la metodología de superceldas [140]. El límite de alta concentración de vacancias de oxígeno es modelado a partir de una celda pseudocúbica correspondiente a una expansión de $2 \times 2 \times 2$ con respecto a la celda primitiva con simetría $R\bar{3}c$. Esto permite ajustar las distorsiones octaédricas mediante una supercelda con un total de 40 átomos (8 átomos de Mn, 24 átomos de O y 8 átomos correspondientes al sitio A considerando cationes de La y Sr). La compatibilidad con las distorsiones estructurales (rotaciones en contrafase de los octaedros con respecto a cada eje cartesiano) obliga a que la mínima supercelda factible tenga lados correspondientes a múltiplos pares de los lados de la celda unidad convencional. El dopaje de Sr lo logramos mediante la sustitución directa de cationes La por cationes Sr como se muestra en las superceldas de la Figura 4.2. Un aspecto relevante que ha sido medido experimentalmente es el fenómeno

de un agrupamiento o clusterización superficial de estroncio [141, 142], sin embargo en estas superceldas pequeñas la modelización de agrupamientos de dopantes daría lugar a hetero-estructuras ficticias y por lo tanto, simplemente adoptamos una distribución homogénea de los mismos, ubicándolos de manera tal de hacer máxima la distancia mutua entre cationes.

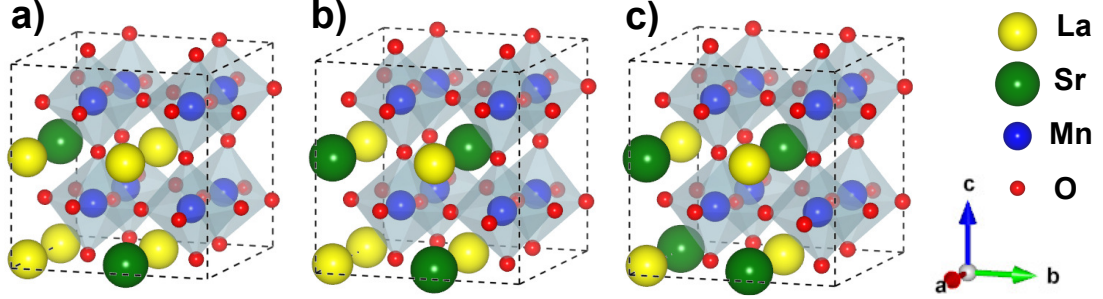


Figura 4.2: Superceldas $2 \times 2 \times 2$ para diferentes dopajes. a) $x = 0.250$, b) $x = 0.375$, c) $x = 0.500$. Las esferas azules de tamaño intermedio representan átomos de Mn, las esferas rojas pequeñas son átomos de O, las esferas amarillas representan átomos de La y las esferas verdes de mayor tamaño, átomos de Sr. El criterio adoptado para la ubicación de los iones dopantes Sr en estas superceldas es maximizar su distancia mutua para lograr una distribución homogénea. El caso de clusterización de Sr no puede estudiarse para este tamaño de celda.

Los parámetros estructurales para las celdas fueron extraídos de la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) y corresponden a una estequiometría $x = 0.3$ [143], es decir al compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Los parámetros de red pseudocúbicos (PC) son $a_{\text{PC}} = b_{\text{PC}} = c_{\text{PC}} = 3.8805 \text{ \AA}$. En todas las simulaciones permitimos la relajación total de las coordenadas internas y también de los parámetros de red, manteniendo fijos los ángulos entre los vectores primitivos de la celda, con el fin de respetar la simetría cúbica. Nos hemos propuesto investigar un rango de composiciones acotado al entorno de la estequiometría más comúnmente utilizada en aplicaciones del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [138], con la finalidad de estudiar la influencia del dopaje dentro de una zona homogénea del diagrama de fases. Dentro de ese rango de composición, $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ se corresponde con el sistema de distorsión de Glazer [38] $a^-a^-a^-$, el cual representa rotaciones de los octaedros en contrafase iguales alrededor de los tres ejes cristalográficos pseudocúbicos. Todas las superceldas estequiométricas ($\delta = 0\%$) que analizamos concuerdan con este patrón, con una dispersión acotada en el valor del ángulo de rotación debido probablemente a la sustitución directa de cationes La por Sr para alcanzar el dopaje en cada caso. El compuesto no estequiométrico o reducido $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ se caracteriza por el parámetro de reducción δ , que es positivo cuando hay deficiencia de oxígeno. De esta manera, nuestro modelo de la supercelda $2 \times 2 \times 2$ representa una reducción $\delta = 4.2\%$ al removerse un átomo de oxígeno del sistema.

Como hemos mencionado, experimentalmente se observa una disminución en el volumen de la celda unitaria al incrementarse el dopaje con Sr. Los resultados de las relajaciones son presentados en la Fig. 4.3 para la supercelda $2 \times 2 \times 2$. Coincidentemente con la evidencia empírica, los parámetros de red de equilibrio decrecen al aumentar el dopaje

con Sr para el compuesto La_(1-x)Sr_xMnO₃. Sin embargo, cabe mencionar que entre los extremos del intervalo de composiciones considerado se encuentra una variación acotada al 0.7 %, la cual hemos verificado que no produce cambios relevantes en las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema. Por otro lado, como es esperable, fue necesario relajar las posiciones atómicas experimentales para ajustarse al nivel de aproximación dado por DFT. En el panel derecho de la Fig. 4.3 se aprecian visualmente las diferencias entre el tratamiento GGA y GGA + U y una serie de valores experimentales recopilados de la bibliografía sugieren un mejor acuerdo de los resultados con la primer metodología. Las modificaciones estructurales generadas por la presencia de vacancias de oxígeno en el sistema serán discutidas más adelante.

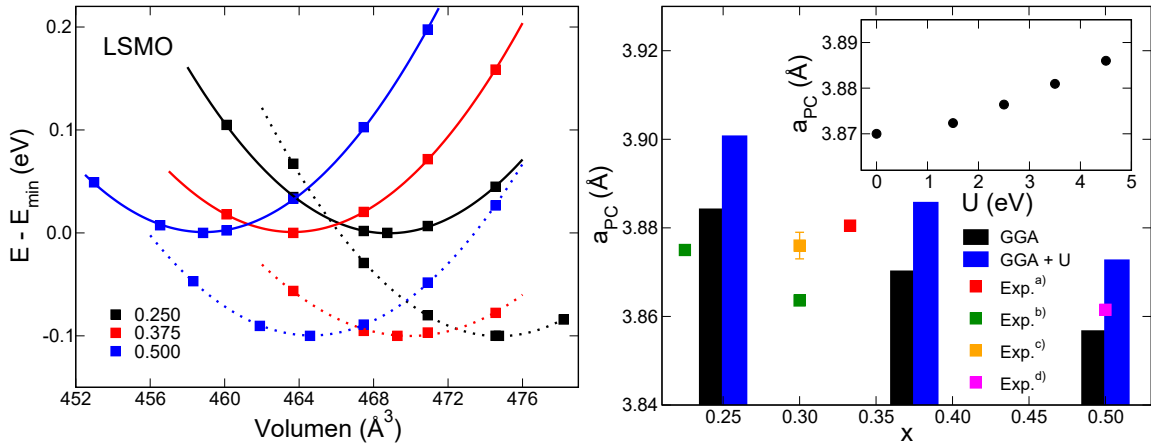


Figura 4.3: A la izquierda: Curvas energía-volumen de las superceldas $2 \times 2 \times 2$ prístinas con distintos dopajes. Las líneas llenas corresponden a cálculos GGA, las líneas punteadas a cálculos GGA+U (4.5 eV). A la derecha: Variación del parámetro de red (a_{PC}) en función del dopaje para GGA y GGA+U (4.5 eV). En el inserto, variación del parámetro de red para composición fija y U variable. Varias referencias experimentales están indicadas: a) Ref. [143], b) Ref. [128], c) Ref. [144] and d) Ref. [59].

Siendo uno de los objetivos principales de esta tesis evaluar la influencia del dopaje con Sr en LSMO, tanto global como localmente, subrayamos que las celdas $2 \times 2 \times 2$ presentadas hasta este momento no permiten hacer un análisis realístico de un caso que presente agrupamiento de cationes Sr en una región dada (clusterización). Para lograr simultáneamente el requisito de simular diferentes dopajes intermedios dentro del rango de composición abarcado y también estudiar el límite diluido de vacancias de oxígeno (es decir, un defecto aislado) es necesario incrementar el tamaño de la supercelda. Teniendo en cuenta un balance entre la capacidad computacional disponible y que los tiempos de cálculo sean razonables, optamos por considerar una supercelda de $2 \times 2 \times 6$ con 120 átomos (24 átomos de Mn, 72 átomos de O y 24 átomos en total considerando cationes de La y Sr, respectivamente). Al incrementar el tamaño del sistema, se alcanza una reducción (es decir, deficiencia de oxígeno respecto a la estequiometría ideal) de $\delta = 1.4\%$ al remover un átomo de oxígeno. Las superceldas se muestran en la Figura 4.4. En relación a la supercelda más pequeña de $2 \times 2 \times 2$, la reducción alcanza un valor de $\delta = 4.2\%$ y la metodología de la sustitución directa no permite generar más que tres dopajes intermedios

dentro del rango de interés ($x = 0.250, 0.375$ y 0.500). De igual manera, no es posible explorar distribuciones del dopante aleatoria. Sin embargo, esta supercelda reproduce una alta concentración de defectos, escenario probable en superficies de LSMO, y permitirá comprender y presentar las distorsiones estructurales inducidas por la presencia de vacancias de oxígeno en el sistema. Las distintas reducciones δ obtenidas son comparables con el rango de concentraciones de vacancias de oxígeno reportadas experimentalmente en LSMO bajo condiciones de crecimiento variables de temperatura y presión parcial de oxígeno [145, 143]. A continuación se presenta la Tabla 4.1, en donde se resumen los parámetros más importantes para las diferentes celdas utilizadas en las simulaciones. En la misma se detalla el tamaño de la celda, las diferentes composiciones (o sea el porcentaje de dopante) y el número total de átomos de la supercelda.

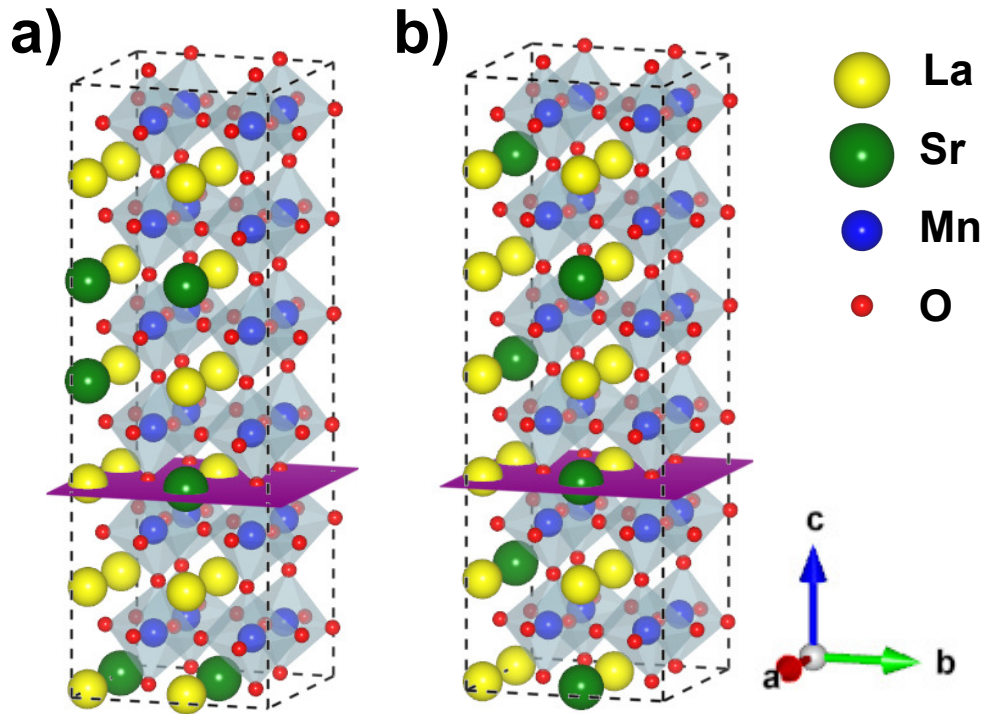


Figura 4.4: Superceldas $2 \times 2 \times 6$ para la composición $x = 0.250$. a) Dopaje aleatorio, b) Dopaje homogéneo. Como se indica en la leyenda a la derecha, las esferas azules de tamaño intermedio representan átomos de Mn, las esferas rojas pequeñas son átomos de oxígeno, las esferas grandes amarillas son átomos de La y las de mayor tamaño de color verde, átomos de Sr. Los planos violetas superpuestos indican aquellos en los cuales se ubicaron las vacancias de oxígeno (ver detalles en el cuerpo del texto). En las superceldas $2 \times 2 \times 2$, teniendo en cuenta la simetría, no tiene sentido definir dichos planos.

Todas las estequiometrías propuestas comparten características similares en el diagrama de fases de las manganitas, o sea son compuestos ferromagnéticos metálicos y por ende, utilizamos la misma metodología de cálculo y aproximaciones, lo cual a su vez nos asegura que los resultados sean comparables. La ventaja de trabajar con las celdas de menor tamaño es optimizar los tiempos de cálculo y obtener resultados rápidos y orien-

Supercelda	Átomos	Dopaje
2×2×2	40	0.250, 0.375, 0.500
2×2×6	120	0.208, 0.250, 0.292, 0.333, 0.375, 0.417, 0.458, 0.500

Tabla 4.1: *Parámetros de las celdas utilizadas en las simulaciones. Se detalla el número de átomos y el dopaje de Sr que se ha explorado en cada caso.*

tadores para luego encarar las simulaciones de superceldas de mayor tamaño.

4.3.1 Distribución del dopante

Teniendo en cuenta que la distribución del dopante Sr puede tener un rol en las propiedades electrónicas, hemos considerado dos tipos de distribuciones extremas, una con el dopante distribuido en forma aleatoria y otra, de manera homogénea. Estos ordenamientos del dopante han sido realizado en las superceldas 2×2×6 (ver Fig. 4.4) y para realizar la distribución en las celdas, utilizamos la metodología que se detalla a continuación.

Distribución aleatoria: Inspirada en el modelo de Ising para aleaciones binarias [146], esta metodología para construir las superceldas se fundamenta en considerar que la probabilidad de hallar un átomo determinado en un sitio dado de la red cristalina viene dada por la fracción de ocupación de ese átomo, es decir por su estequiometría. Supongamos una mezcla de dos componentes A y B con estequiometría $A_{(1-x)}B_x$, situación que podemos considerar análoga al compuesto estudiado en esta tesis, la manganita dopada con estroncio. La probabilidad de encontrar en un punto determinado al elemento A será $p_A = (1 - x)$ y la probabilidad de encontrar al elemento B , $p_B = x$. Con esta hipótesis de partida, podemos plantear la probabilidad de encontrar n primeros vecinos del tipo B alrededor de un sitio dado ocupado efectivamente por un elemento A . El parámetro n puede variar desde 0 hasta un valor n_{max} , que en este caso está condicionado por la simetría cúbica de la subred de cationes de la estructura cristalina tipo perovskita a que el número máximo de primeros vecinos sea 6. Además, debemos tener en cuenta las configuraciones equivalentes que surgen al no discriminar la posición de los átomos vecinos B . Por lo tanto:

$$p_n = \sum p_A^{(6-n)} p_B^n = \sum (1-x)^{(6-n)} x^n \quad (4.1)$$

donde $n = 1, \dots, 6$ y como consideramos idénticos los entornos con una determinada cantidad de Sr primeros vecinos sin importar su posición en la estructura cúbica, el número de posibilidades corresponde al número de formas de escoger n elementos a partir de un conjunto con m elementos, es decir a la combinatoria C_n^m . Resulta:

$$p_n = C_n^m (1-x)^{(6-n)} x^n = \frac{6!}{n!(6-n)!} (1-x)^{(6-n)} x^n \quad (4.2)$$

Al definirse p_n como una probabilidad debe estar normalizada, lo que significa que $\sum_{n=0}^6 p_n = 1$. Ésto es fácil de verificar empleando la fórmula del binomio de Newton para el desarrollo de potencias:

$$\sum_{n=0}^6 p_n = \sum_{n=0}^6 \frac{6!}{n!(6-n)!} (1-x)^{(6-n)} x^n = [(1-x) + x]^6 = 1 \quad (4.3)$$

Por otro lado, será útil calcular el valor promedio de átomos B primeros vecinos a un sitio determinado para cada composición estudiada. Este promedio teórico nos permite posteriormente cuantificar la desviación de las celdas reales construidas. Los calcularemos como una suma de probabilidades pesadas por el número n y para cada dopaje constante:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^6 p_n \cdot n}{\sum_{n=0}^6 p_n} = \sum_{n=0}^6 p_n \cdot n = \sum_{n=0}^6 \frac{n \cdot 6!}{n!(6-n)!} (1-x)^{(6-n)} x^n \\ \langle n \rangle &= \sum_{n=1}^6 \frac{6!}{(n-1)!(6-n)!} (1-x)^{(6-n)} x^n = 6 \sum_{m=0}^5 \frac{5!}{m!(5-m)!} (1-x)^{(5-m)} x^{(m+1)} \quad (4.4) \\ \langle n \rangle &= 6x \cdot \sum_{m=0}^5 \frac{5!}{m!(5-m)!} (1-x)^{(5-m)} x^m = 6x \cdot [(1-x) + x]^5 = 6x \cdot 1 \\ \langle n \rangle &= 6x \end{aligned}$$

en la segunda línea hemos tomado $n = m+1$, lo que redefine los extremos de la sumatoria.

Distribución homogénea: En este caso, distribuimos el átomo dopante de la manera más uniforme posible con el objetivo de no encontrar regiones de la estructura con agregados ricos en Sr o contrariamente, regiones empobrecidas en el dopante. Así, la probabilidad de encontrar n primeros vecinos del elemento B alrededor del elemento A debería ser constante, pero dependiente de la estequiometría del sistema. La geometría de las superceldas estudiadas y las condiciones periódicas del cálculo condicionan a que el promedio ideal siga una relación con el dopaje de la forma $\langle n \rangle = 8x$. Definir la probabilidad para una distribución homogénea p_n recurriendo a la función delta de Dirac permite satisfacer todos los requisitos anteriormente mencionados, por lo tanto:

$$p_n = \delta(n - \langle n \rangle) \implies \int p_n dn = \int \delta(n - \langle n \rangle) dn = 1 \quad (4.5)$$

$$\langle n \rangle = \frac{\int n \cdot \delta(n - \langle n \rangle) dn}{\int \delta(n - \langle n \rangle) dn} = \int n \cdot \delta(n - \langle n \rangle) dn = \langle n \rangle \quad (4.6)$$

donde hemos considerado a la variable n como continua simplemente por una conveniencia en el tratamiento matemático.

En la Figura 4.5 presentamos gráficamente los resultados de ambas distribuciones, obtenidas a partir de las deducciones previas. La realización concreta de las superceldas trae aparejada una serie de cuestiones que es necesario tener en cuenta que tienen que ver con la simetría, la extensión finita del sistema y las condiciones periódicas de contorno. Teniendo en cuenta estos factores, el procedimiento de construcción fue manual debido a que no existe un algoritmo que permita cumplimentar los requerimientos anteriores, hasta donde tengamos conocimiento, y no fue posible lograr distribuciones reales que ajusten perfectamente los valores teóricos presentados más arriba. Sin embargo, evaluamos el grado de diferencias de las distribuciones reales con respecto a las ideales. En la Figura 4.5 se muestra el valor $\langle n \rangle$ en función del dopaje del compuesto y puede apreciarse que las desviaciones obtenidas son pequeñas.

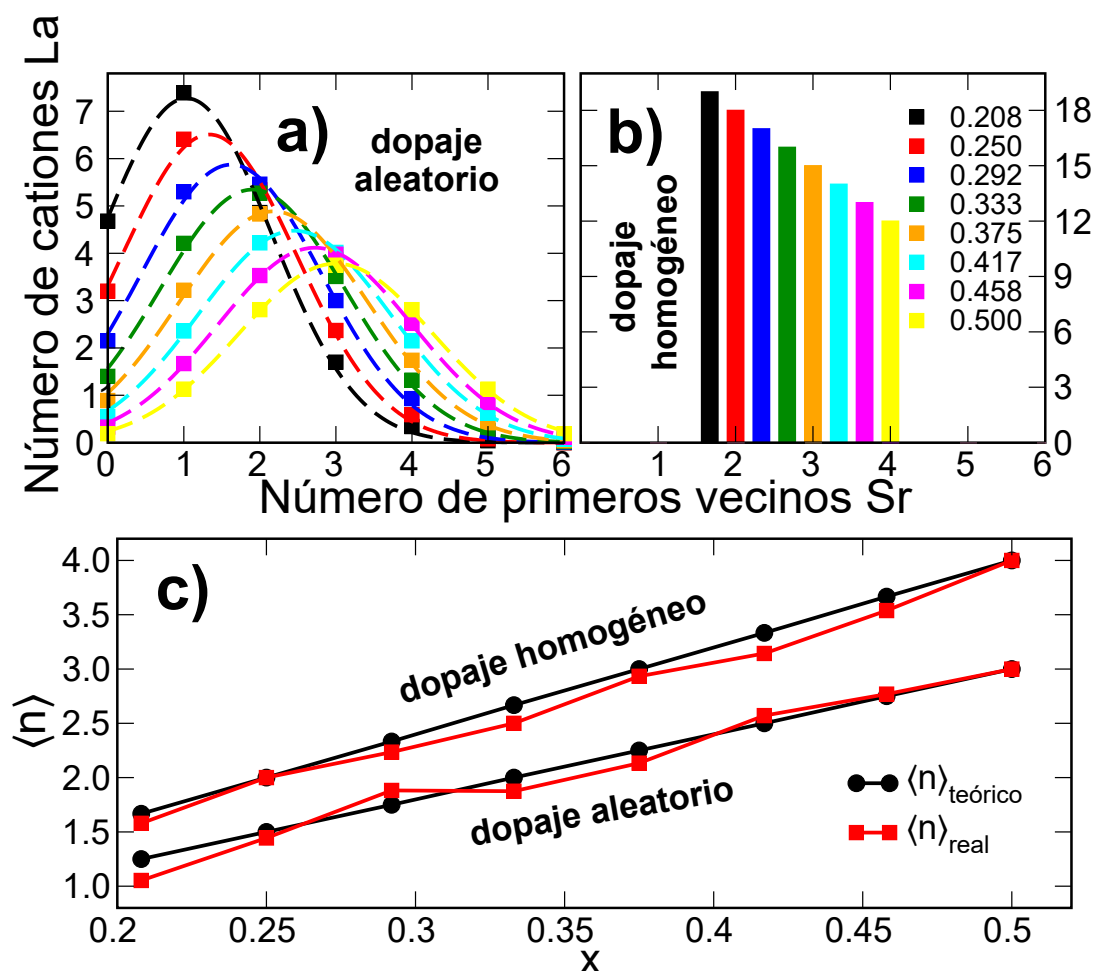


Figura 4.5: Número teórico de átomos La en la estructura con un determinado número de primeros vecinos Sr. a) Dopaje aleatorio. b) Dopaje homogéneo. c) Valor promedio de primeros vecinos Sr ($\langle n \rangle$) para cada composición estudiada, tanto el valor obtenido en forma teórica como el promedio de las superceldas $2 \times 2 \times 6$, para el dopaje homogéneo y aleatorio.

4.4 Propiedades estructurales

A continuación caracterizamos geoméricamente los sistemas bajo estudio a partir de parámetros previamente establecidos, los cuales son determinantes en la correlación entre los grados de libertad de las manganitas. Estos parámetros describen principalmente la geometría del octaedro de Mn-O y se han explicado con detalle en el Capítulo 3. Las desviaciones de la estructura cúbica ideal, como ya mencionamos, son pequeñas y los octaedros de oxígeno conservan su regularidad independientemente del grado de dopaje. En la Tabla 4.2 presentamos resultados para las superceldas $2 \times 2 \times 2$, los cuales nos permiten elucidar una serie de conclusiones preliminares. En primer instancia, la distancia de enlace Mn-O muestra una pequeña disminución - con una dispersión de los valores despreciable - al incrementarse el dopaje de Sr, acompañada por la disminución del parámetro de red de equilibrio (ver Fig. 4.3). Este resultado puede parecer contraintuitivo porque el radio iónico del Sr^{+2} (1.44 Å) es mayor que el del La^{+3} (1.36 Å) [36]. Sin embargo, es consistente con un escenario en donde todos los iones Mn presentan un estado de oxidación intermedio entre +3 y +4, que al aumentar el dopaje con huecos en el sistema tiende al valor +4. El ion Mn^{+4} tiene un radio iónico menor al Mn^{+3} . El ángulo de inclinación (α) y el ángulo de enlace (γ) muestran un comportamiento isotrópico y el primero disminuye mientras el segundo se incrementa con el aumento del dopaje de Sr. Estos resultados son nuevamente consistentes con la tendencia hacia la unidad del factor de tolerancia t (ver Sec. 2.1) verificada con el aumento del dopaje del catión divalente Sr. Como se puede apreciar en la Tabla 4.2, no encontramos ninguna diferencia estructural apreciable entre cálculos GGA y GGA + U (4.5 eV). Aún más, la aproximación GGA resulta en valores más próximos a los resultados experimentales como se ha discutido en relación a la la Figura 4.3.

Los parámetros geométricos anteriormente definidos son indicadores adecuados para describir la distorsiones globales, sin embargo al introducir vacancias de oxígeno en la estructura puede generarse una distorsión muy localizada y la misma definición del octaedro cuyo vértice corresponde al átomo de oxígeno ausente se transforma en arbitraria y genera ambigüedad. Adicionalmente, una suposición subyacente en la clasificación de Glazer es la regularidad de los octaedros de la estructura perovskita y por lo tanto, es necesario ser cuidadoso en las conclusiones obtenidas para los casos no estequiométricos. Con este objetivo, en el análisis estructural de las manganitas con deficiencia de oxígeno sumamos un descriptor adicional que es la distancia entre los dos iones Mn primeros vecinos del sitio vacante.

4.5 Estructura electrónica

La estructura electrónica obtenida a partir de nuestras simulaciones coincide con las características previamente mencionadas para el sistema LSMO [118, 147, 119], como se aprecia en la Figura 4.6. En particular, en el rango de dopaje estudiado es un compuesto medio metálico con 100 % de polarización de espín en el nivel de Fermi [148, 149]. Además, nuestros resultados reproducen el fuerte acoplamiento ferromagnético que resulta de la interacción de átomos de Mn mediados por O. Si realizamos una inversión de

x	d _{Mn-Mn}	d _{Mn-O}	α (°)			γ (°)		
	(Å)	(Å)	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
GGA								
0.250	3.88(0.00)	1.95(0.00)	5.8(0.7)	5.8(0.7)	5.8(0.7)	168.4(1.3)	168.4(1.4)	168.5(1.4)
0.375	3.87(0.02)	1.94(0.01)	5.1(0.3)	5.2(0.3)	5.0(0.4)	169.8(1.9)	169.5(1.9)	170.0(2.0)
0.500	3.86(0.00)	1.94(0.00)	5.0(0.0)	5.1(0.0)	4.9(0.1)	170.1(1.1)	169.8(1.1)	170.3(1.1)
GGA + U								
0.250	3.90(0.00)	1.96(0.00)	6.4(0.6)	6.4(0.7)	6.4(0.7)	167.2(1.3)	167.2(1.4)	167.2(1.4)
0.375	3.88(0.02)	1.95(0.01)	5.1(0.3)	5.2(0.3)	5.0(0.4)	169.8(1.9)	169.5(1.9)	170.0(2.0)
0.500	3.87(0.00)	1.94(0.00)	5.0(0.0)	5.1(0.0)	4.9(0.1)	170.1(1.1)	169.8(1.1)	170.3(1.1)

Tabla 4.2: *Distancia interatómica entre Mn de octaedros consecutivos (d_{MnMn}) y entre cada átomo de Mn y los oxígenos primeros vecinos que conforman el octaedro (d_{MnO}). Ángulo de inclinación (α) y ángulo de enlace (γ) de los octaedros de oxígeno. Los mismos se definen con respecto a cada uno de los ejes cristalográficos pseudocúbicos de LSMO. La dispersión en todos los casos está indicada entre paréntesis.*

la polarización de un átomo de Mn en el sistema pristino, encontramos que tiene un costo energético prohibitivo de aproximadamente 0.5 eV. Este resultado está en buen acuerdo con estudios DFT previos [117] y puede apreciarse en el inserto de la Figura 4.6. En esa misma figura pueden observarse las principales características del compuesto LSMO, tanto en la densidad de estados proyectada (PDOS) como en la estructura de bandas con carácter orbital para cada canal de espín en las inmediaciones del nivel de Fermi. En la banda *up* de espín, hay una hibridización importante entre los orbitales 2p del O y 3d del Mn. El campo cristalino octaédrico produce la separación de los niveles 3d del Mn, en el triplete de menor energía t_{2g} y el doblete de mayor energía e_g . La degeneración total encontrada en estos niveles da cuenta de la ausencia de distorsiones Jahn-Teller [150]. El nivel t_{2g} está completamente lleno, mientras que el nivel e_g está parcialmente ocupado por la inclusión de huecos a medida que se dopa el compuesto con el catión divalente Sr. De esta manera, el nivel de Fermi es atravesado por los niveles 3d e_g del Mn y 2p de oxígeno, que se configuran como estados extendidos. Estas apreciaciones se condicen con el hecho que la estructuras no presentan ningún modo de distorsión apreciable del tipo Jahn-Teller en los octaedros.

Posteriormente, analizamos la influencia del dopaje con huecos y como se aprecia en el panel c) de la Figura 4.7, en el canal de espín *down* obtenemos un *pseudogap* (E_g) que

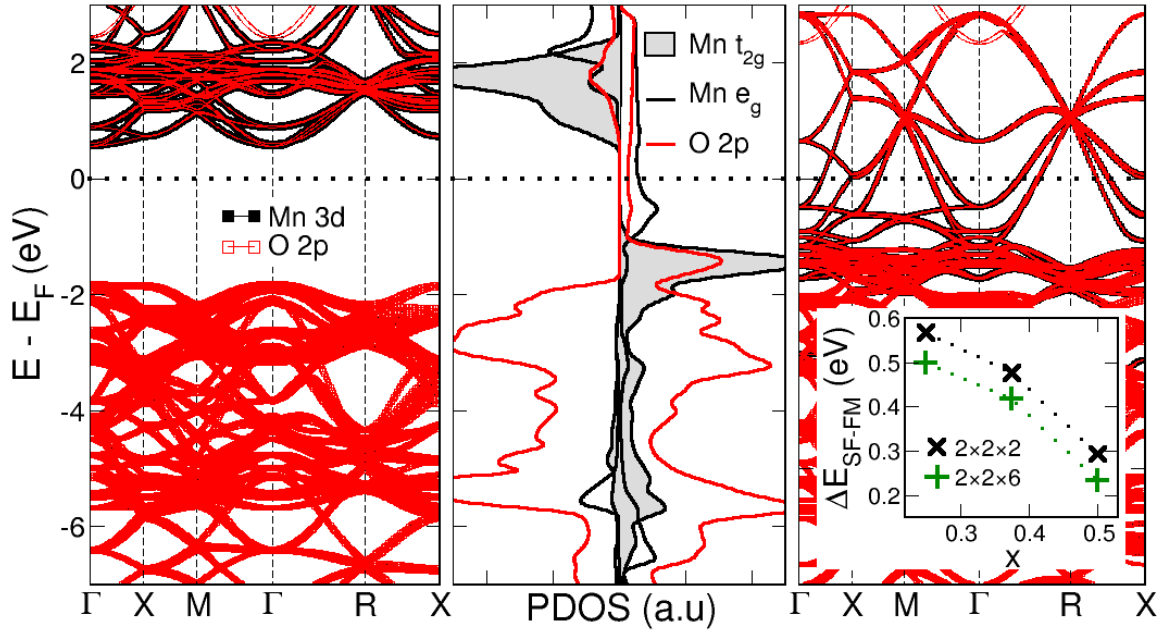


Figura 4.6: *Estructura electrónica para LSMO pristino. Panel izquierdo: Estructura de bandas con carácter orbital para el espín down. Panel medio: Densidad de estados proyectada (PDOS) donde el canal de espín down está a la izquierda y el canal up, a la derecha. Panel derecho: Estructura de bandas con carácter orbital para el espín up. El nivel de Fermi (E_F) está indicado mediante la línea punteada naranja en 0 eV. Inserto: Diferencia de energía total entre el sistema pristino FM y con un átomo de Mn polarizado en sentido inverso (SF) en función del dopaje de Sr.*

decrece monótonicamente con el dopaje. El máximo de la banda de valencia (MBV) se compone de orbitales 2p del oxígeno, mientras que el mínimo de la banda de conducción (MBC) consta primordialmente de orbitales vacíos t_{2g} del Mn. Los niveles del Sr y del La tienen una energía elevada, situados 4 eV por encima del nivel de Fermi y por lo tanto, no serán analizados en mayor profundidad. Al incrementar la cantidad de cationes Sr en el sistema, se produce un corrimiento rígido de los niveles hacia energías de enlace mayores, sin embargo en ningún caso se pierde el carácter medio metálico. El panel b) de la Figura 4.7 muestra la PDOS al adicionar un término de Hubbard con $U = 4.5$ eV y $J = 0.9$ eV dentro de la implementación DFT + U en SIESTA ($U_{\text{ef}} = U - J$). Las semejanzas con la aproximación GGA son marcadas. Por un lado, la inclusión de una interacción tipo Hubbard vía el parámetro U no modifica el carácter medio metálico. Por otro lado, se produce la dispersión de los niveles t_{2g} al llevar los estados desocupados hacia mayores energías y los niveles ocupados se hacen más anchos hacia energías menores. Así, resulta un nivel con mayor deslocalización e hibridización con las bandas de oxígeno. Los niveles e_g de la banda de espín *up* no sufren prácticamente ninguna modificación, y para el canal *down* simplemente se genera un corrimiento rígido hacia mayores energías. El ancho del *pseudogap* se incrementa aproximadamente un 75 % como consecuencia de lo mencionado anteriormente. En efecto, E_g sigue una relación aproximadamente lineal con el valor del

parámetro U como se muestra en el panel d). En el panel c) se incluye una referencia experimental [151] para comparar con nuestros resultados numéricos, lo cual revela una pequeña subestimación dentro del tratamiento GGA.

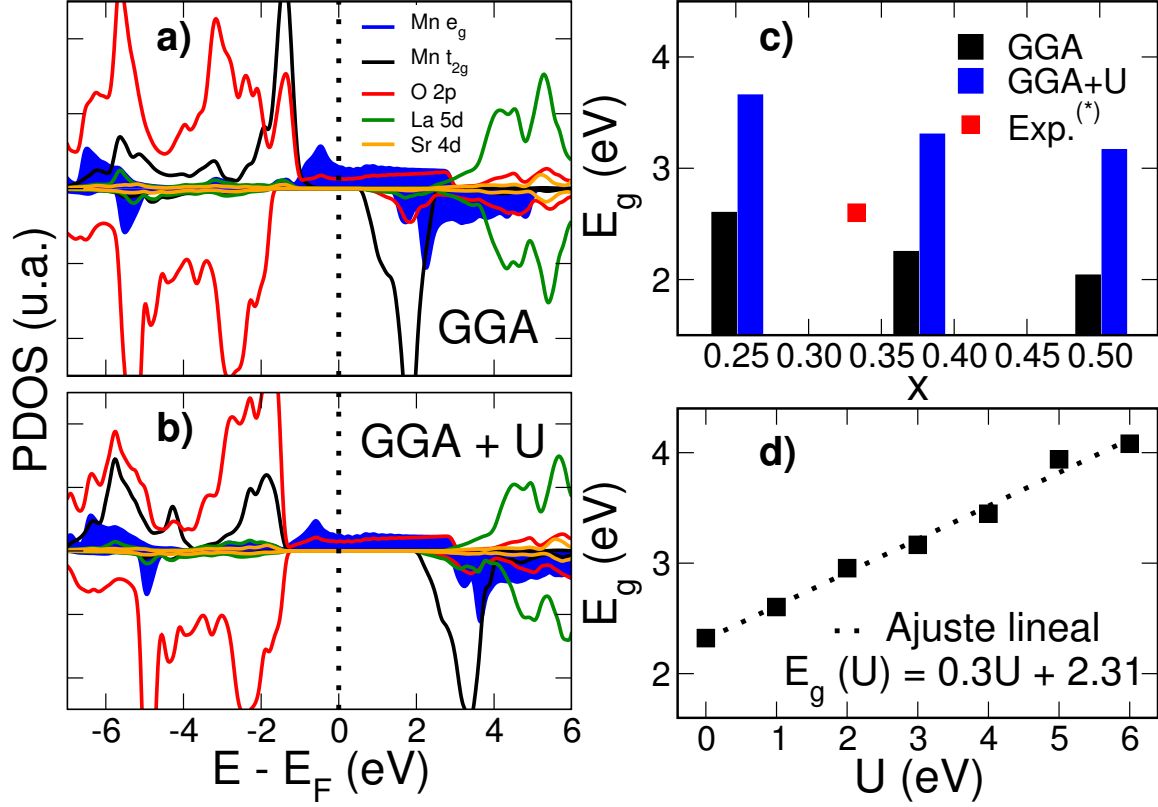


Figura 4.7: Estructura electrónica para el sistema pristino con dopaje $x = 0.375$. a) PDOS para GGA, b) PDOS para GGA+U (4.5 eV). El canal de espín up está representado en la parte superior y el canal down, en la parte inferior. El nivel de Fermi se indica mediante la línea punteada negra en 0 eV. c) Pseudo-gap (E_g) como función del dopaje de Sr, con $U = 4.5$ eV. (*) Dato experimental tomado de la Ref. [151]. d) Evolución del pseudo-gap con el valor de U y en líneas de puntos, su ajuste lineal.

En la Tabla 4.3 presentamos el análisis de las poblaciones de Mulliken para todas las especies atómicas. Como es ampliamente conocido, la valencia obtenida basada en las poblaciones de Mulliken es normalmente menor que el valor convencionalmente definido. Urushibara *et al.* [138] ha reportado una disminución en la saturación magnética por átomo de Mn al incrementarse el contenido de Sr, particularmente un valor de $3.5 \mu_B/\text{Mn}$ para $x = 0.3$ y $3.4 \mu_B/\text{Mn}$ para $x = 0.4$. La misma tendencia se observa en nuestros cálculos, tanto para GGA como para GGA + U, aunque el mejor acuerdo con los experimentos se obtiene para GGA. Al incluir un término de Hubbard ($U = 4.5$ eV) el momento magnético de los átomos de Mn se incrementa 0.24 - $0.26 \mu_B$. La polarización de espín en las demás especies es despreciable, sin embargo es notable el cambio de signo para el átomo de oxígeno al introducir el término de interacción de Hubbard. Anderson ha descrito la interacción de intercambio entre un espín localizado y la polarización de espín en un centro

vecino [45, 152], que en complejos metálicos puede explicar la densidad de espín inducida en los ligandos opuesta a la de los electrones desapareados en el metal de transición. El mecanismo, descrito por una interacción configuracional entre un estado fundamental y un estado excitado, resulta en un incremento de la densidad de espín positiva en el metal y la aparición de una densidad de espín negativa en los orbitales del ligando. Aunque en cristales iónicos como el fluoruro KNiF_6 la polarización de espín estimada para electrones 2p es del orden de $10^{-3} e^-$, el carácter covalente del enlace Mn-O puede aumentar el solapamiento electrónico. Notablemente, la variación en la polarización de espín de los átomos de O al emplear GGA + U con respecto a GGA ($0.08 \mu_B$) da cuenta del incremento en el momento magnético del átomo de Mn (en ABO_3 hay tres átomos de O por cada Mn). Los huecos introducidos por el dopaje, por lo tanto, parecen afectar a la subred de iones Mn pero al incrementarse el contenido de Sr, las cargas de Mulliken en los átomos de Mn y La permanecen prácticamente constantes. La carga en cada átomo de oxígeno se vuelve menos negativa por cada incremento de 0.125 en la fracción molar de Sr (0.02 y 0.06 e^- respectivamente). Sorprendentemente, esta pequeña diferencia al ser distribuida por la subred completa de O da cuenta del mayor porcentaje de pérdida de electrones debido a los huecos introducidos por la sustitución con Sr, lo que indica la deslocalización de los huecos en la subred de oxígenos como ha sido reportado para óxidos similares con estructura perovskita [153]. En términos formales, $\sim 0.8 e^-$ son removidos de la subred de O en el caso GGA y $\sim 0.7 e^-$ para GGA + U. Adicionalmente, los resultados del análisis poblacional indican que la carga en los átomos de Mn no se modifica pero su momento magnético se ve reducido, lo que indica una mayor covalencia del enlace Mn-O, como resultado de la sustitución con el dopante Sr. Este mecanismo difiere de otros reportados previamente que sugieren la localización de los huecos en el metal de transición [154, 155, 156], posiblemente debido a que contemplan compuestos con estructura perovskita $A_{(1-x)}A'_x B_{(1-y)}B'_y O_3$ en donde la localización de Anderson [157] puede jugar un rol sustancial.

4.6 Vacancias en volumen

En esta sección nos focalizamos en el compuesto LSMO reducido. Para calcular la energía de formación de una vacancia de oxígeno usamos la Eq. (4.7), una simplificación de la expresión general ampliamente empleada dentro del marco de cálculos DFT [158, 159], dado que el estudio está restringido a defectos no cargados y asumimos una atmósfera rica en oxígeno que determina el potencial químico del mismo. Por lo tanto, la energía de formación (E_{for}) puede calcularse según,

$$E_{\text{for}} = E_{(N-1)} - E_{(N)} + 1/2 E_{O_2} \quad (4.7)$$

donde $E_{(N-1)}$ es la energía total del sistema no estequiométrico, E_N es la energía del sistema pristino y E_{O_2} corresponde a la energía de una molécula de oxígeno.

Es esperable que la ausencia de átomos de oxígeno pueda reducir el acoplamiento ferromagnético y promover las interacciones de super-intercambio que favorecen una configuración anti-paralela de espines de átomos de Mn primeros vecinos del sitio vacante.

x		GGA		GGA + U	
		Carga	Espín	Carga	Espín
0.250	Mn	1.70	3.60	1.75	3.84
	O	-1.18	0.04	-1.20	-0.04
	La	2.06	0.05	2.06	0.04
	Sr	1.16	0.02	1.16	0.02
0.375	Mn	1.70	3.48	1.76	3.74
	O	-1.16	0.03	-1.18	-0.05
	La	2.05	0.05	2.05	0.04
	Sr	1.16	0.02	1.16	0.02
0.500	Mn	1.71	3.36	1.76	3.62
	O	-1.10	0.03	-1.12	-0.05
	La	2.06	0.05	2.06	0.04
	Sr	1.15	0.02	1.15	0.02

Tabla 4.3: *Poblaciones de Mulliken en LSMO pristino para cada especie atómica y distintos dopajes de Sr.*

Con la finalidad de explorar esta hipótesis, dos arreglos magnéticos son analizados sistemáticamente y se esquematizan en la Fig. 4.8. Por un lado, una disposición en la cual los Mn primeros vecinos de la vacancia de oxígeno están en un arreglo ferromagnético y a su vez, alineados a la dirección de polarización de espín en volumen de la muestra (configuración que denominamos FM). Por otro lado, un arreglo antiferromagnético que comprende un proceso de reversión de espín de uno de los átomos de Mn primer vecino del sitio de la vacancia (configuración que denominamos SF, por sus siglas en inglés de *spin flip*).

4.6.1 Límite diluido

En el caso límite donde las vacancias de oxígeno se encuentran diluidas en el material, podemos asumir razonablemente que no existirán modificaciones estructurales importantes en la red cristalina del sistema pristino. Por lo tanto, al remover un átomo de oxígeno, permitimos la relajación de los grados de libertad internos pero sin modificar los

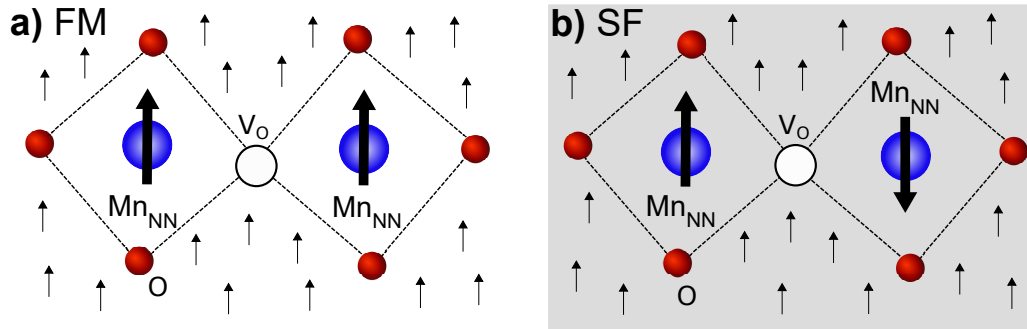


Figura 4.8: Representación esquemática de las dos configuraciones magnéticas consideradas. Por simplicidad, ambos esquemas muestran sólo el ambiente cercano alrededor de la vacancia de oxígeno. Mn_{NN} designa los átomos de Mn primeros vecinos de la vacancia (V_O). a) En el caso ferromagnético (FM) ambos átomos de Mn tienen sus espines alineados. b) En el caso de espín reverso (SF), uno de los átomos de Mn tiene su espín invertido. Las flechas verticales dispersas de menor tamaño representan el fondo ferromagnético provisto por el compuesto LSMO en volumen. Este fondo tiene un color gris en el caso SF simplemente para distinguir ambas configuraciones.

parámetros de red de la celda unidad. En la Fig. 4.9 se muestra la energía de formación para baja concentración de vacancias de oxígeno como función del dopaje de Sr, calculada a partir de la Eq. (4.7). En una primera instancia, consideramos una distribución homogénea de dopante, donde no existe agrupamiento local de cationes Sr. En la Fig. 4.9 podemos identificar dos regímenes distintos de la energía de formación como función del contenido de Sr, cada uno definidos claramente por una pendiente diferente en la figura. Observando la estructura electrónica, la transición entre dichos regímenes puede asociarse con un estado de defecto emergente en el sistema reducido con la configuración magnética FM. Este estado de defecto, dependiendo del dopaje de Sr, puede estar tanto a la izquierda como a la derecha del nivel de Fermi, cambiando consecuentemente su ocupación. Como resultado de este proceso, se produce una transición en la energía de formación como función del contenido de Sr y se pueden definir tres regiones en el rango de composiciones bajo estudio: bajo, intermedio y alto dopaje, los cuales discutiremos en secciones subsiguientes. En la región de bajo dopaje, el nivel de defecto está siempre ocupado, mientras que en la región de alto dopaje el mismo se encuentra siempre vacío.

Bajo dopaje

Al formarse una vacancia de oxígeno, dos electrones extra quedan disponibles para ocupar estados de volumen. En consecuencia, se producen modificaciones apreciables en la estructura electrónica, particularmente en los niveles correspondientes a los átomos de Mn ligados al defecto. Esto es evidente en la Fig. 4.9 (a) al comparar la PDOS de un átomo de Mn de referencia situado en el volumen del sistema y suficientemente lejos de la localización del defecto (que designamos como Mn_{far}) con la PDOS correspondiente a los átomos de Mn que son primeros vecinos de la vacancia de oxígeno (que designamos como Mn_{NN}). La Fig. 4.9 (b) corresponde al arreglo de espines alineados, donde ambos

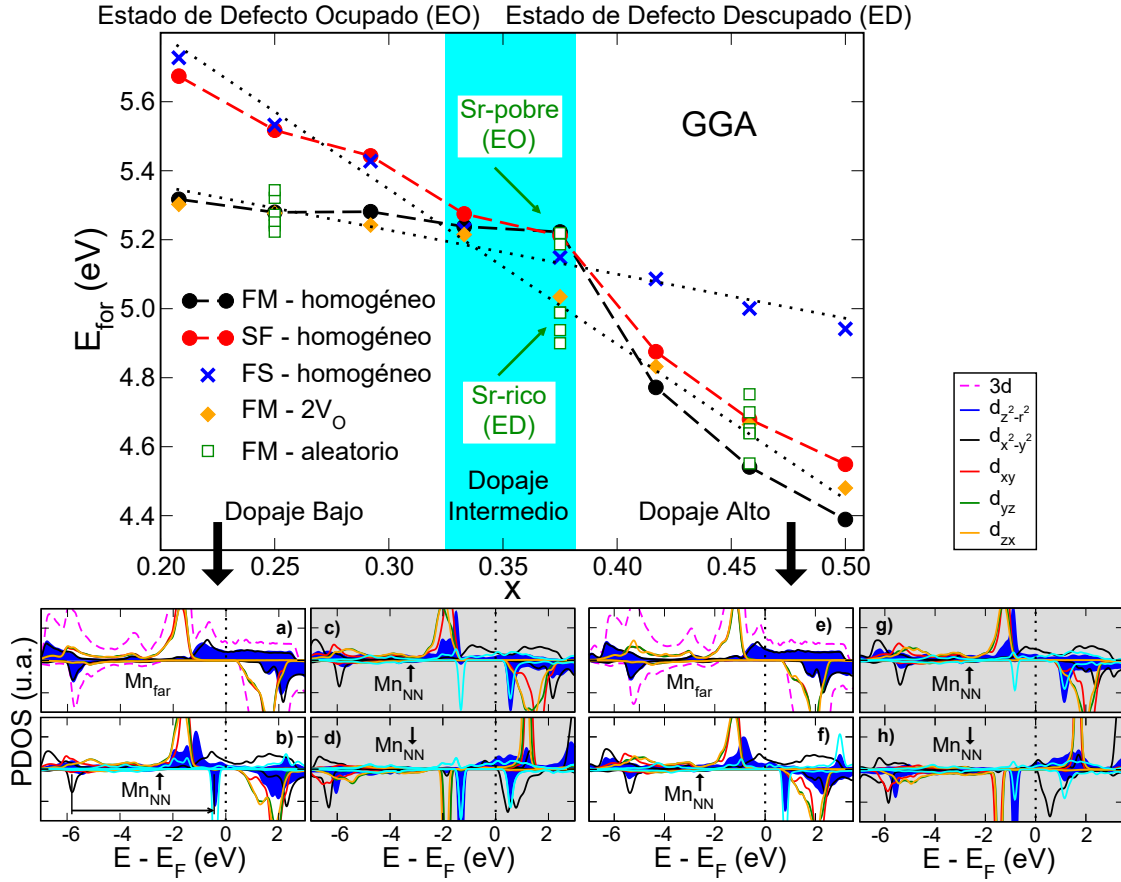


Figura 4.9: Estructura electrónica y energía de formación en función del dopaje p/LSMO reducido en el límite diluido. Paneles inferiores: PDOS en los niveles Mn_{3d} para dopaje bajo (izq.) y dopaje alto (der.). Mn_{far} refiere a un átomo alejado del defecto y Mn_{NN} representa uno de los primeros vecinos de la vacancia (ver Fig. 4.8). Paneles a)-b) y e)-f) caso FM para bajo y alto dopaje respectivamente. Paneles c)-d) y g)-h) caso SF para bajo y alto dopaje respectivamente. Energías relativas al nivel de Fermi. La línea magenta a trazos es la PDOS total de los orbitales Mn_{3d} en LSMO pristino. Ver el texto para mayores detalle.

átomos de Mn tienen la misma polarización que el volumen y son idénticos entre sí (por lo tanto, solamente la PDOS de uno de ellos se muestra en la figura). Debido a la ubicación de la vacancia de oxígeno, la cadena Mn-O-Mn alineada en la dirección del eje pseudo-cúbico c (supercelda $2 \times 2 \times 6$) se rompe cuando el átomo de oxígeno es removido para modelar el sitio vacante. Como consecuencia, la energía del nivel $d_{z^2-r^2}$ down (que en el sistema pristino está fuertemente hibridizado con los orbitales 2p del oxígeno en -6 eV) experimenta un corrimiento hacia mayores energías de 5.5 eV aproximadamente. Este desplazamiento se muestra esquemáticamente mediante una flecha negra en la Fig. 4.9 (b). Más aún, la banda altamente dispersiva $d_{z^2-r^2}^{\uparrow}$ que atraviesa el nivel de Fermi en el panel (a) (característica del LSMO medio-metálico) se transforma en una banda más localizada ubicada en -2 eV, con una pequeña cola atravesando el nivel de Fermi, como se aprecia en el panel (b). El nivel $d_{x^2-y^2}$ prácticamente no se modifica. Adicionalmente,

la remoción de un átomo de oxígeno, produce un cambio en la simetría local que pasa de ser octaédrica a piramidal cuadrada, y provocando la ruptura de la degeneración en los niveles t_{2g} .

El hecho primordial que gobierna el comportamiento del sistema es la ocupación del estado de defecto en el canal de espín *down*. Y como consecuencia, es posible distinguir claramente dos regímenes extremos, en un caso el estado de defecto está completamente ocupado (EO) y en el otro caso está desocupado (ED). Es importante notar que la ocupación depende del dopaje de Sr, que regula el número de huecos en el sistema. A bajo dopaje, este nivel de defecto está ocupado y la configuración ferromagnética es el estado basal o fundamental del sistema. En forma equivalente, esta configuración presenta la menor energía de formación de una vacancia de oxígeno como puede verse en el panel central de la Fig. 4.9. El estado de defecto tiene principalmente carácter *s*, con contribuciones enlazantes de los orbitales $d_{z^2-r^2}$ de los Mn primeros vecinos. En consecuencia, los Mn_{NN} reducen su distancia interatómica y su valor de carga electrónica, en comparación con la referencia de volumen (ver Tablas 4.5 y 4.6, respectivamente). Aunque la valencia reducida se correlaciona bien con el pico atribuido a la especie Mn^{+2} observado en experimentos de XAS, relacionado con la formación de vacancias de oxígeno próximas a la superficie de la manganita [123, 160], la distancia Mn-Mn reducida apunta en la dirección contraria a la expansión del volumen reportado en muestras reducidas [128, 143]. Por otro lado, no se observa el corrimiento rígido de la DOS hacia menores energías. Este corrimiento es atribuido a una modificación de la energía electrostática en el sitio del Mn debido a una disminución del estado de oxidación [123, 160]. El momento magnético total de la celda unidad no cambia a partir de la creación de una vacancia de oxígeno. Ésto es consistente con un escenario en el que los dos electrones adicionales donados por la vacancia ocupan estados con espín opuesto, resultando en un cambio neto nulo del momento magnético total.

Para explorar diferentes posibilidades en la ocupación del estado de defecto, hemos realizado cálculos manteniendo el valor del momento magnético total prefijado. Designaremos a estos cálculos por las siglas en inglés del término *Fix Spin* (FS), estableciendo un valor del momento magnético total incrementado en $+2\mu_B$ con respecto al sistema LSMO prístino. Imponiendo este condicionamiento, ambos electrones extra están obligados a ocupar estados con espín *up*. Este procedimiento desplaza artificialmente el estado de defecto con espín *down* hacia mayores energías y se sitúa por sobre el nivel de Fermi. La energía de formación de la vacancia de oxígeno, indicada con símbolos en la Fig. 4.9, es mayor si se compara con el sistema FM por lo que resulta un estado excitado meta-estable. Es decir, si se libera la restricción del momento magnético el sistema converge nuevamente al estado basal encontrado previamente. En relación al cálculo SF, de igual forma obtenemos resultados con mayor energía. Sin embargo, la diferencia de energía con el arreglo ferromagnético ($\lesssim 0.2$ eV) disminuye significativamente con respecto al escenario de invertir la polarización de un átomo de Mn en LSMO estequiométrico (~ 0.5 eV). La estabilización del caso SF es acrecentada por el contenido de Sr como se puede apreciar en la región de bajo dopaje de la Fig. 4.9. La PDOS del Mn ligado a la vacancia con polarización de espín *up* $Mn_{NN}^\uparrow$ en el panel (c) exhibe prácticamente las mismas características que en el caso FM, sin embargo el corrimiento del nivel $d_{z^2-r^2}$ es 6.5 eV para la componente

down de espín hacia mayores energías, desocupándose el estado de defecto. La banda extendida $d_{z^2-r^2}^\uparrow$ se desvanece y por el contrario encontramos una banda localizada que se superpone con el nivel $t_{2g}^\uparrow$ y tiene un peso espectral casi nulo en el nivel de Fermi. Las modificaciones del nivel $d_{x^2-y^2}$ son despreciables. Para el $Mn_{NN}^\downarrow$, la Fig. 4.9 (d) muestra picos en la PDOS más estrechos, posiblemente debido a la disminución de la interacción con la matriz ferromagnética. El estado de defecto aparece ocupado y asociado al Mn con spin invertido.

Dopaje intermedio

Es posible definir una región de dopaje intermedio si ubicamos el rango de composición dentro del cual las líneas auxiliares indicadas en la Fig. 4.9, se intersectan. En esta región se verifica una drástica reducción de las diferencias energéticas correspondientes a las configuraciones magnéticas estudiadas. Cabe recordar que la manganita con dopaje óptimo, La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃, se encuentra en este rango. El dopaje con Sr introduce huecos en el sistema que desplazan el nivel de Fermi hacia la izquierda y por lo tanto el estado de defecto con espín *down* debido a la presencia de la vacancia de oxígeno se localiza inmediatamente por debajo, sobre o inmediatamente por encima del nivel de Fermi. El cálculo FM converge con el estado de defecto ocupado, pero al repetir la estrategia explicada anteriormente de fijar el momento magnético total de la celda con un cálculo FS, el nivel se vacía y el sistema adquiere una menor energía total. Esta situación se mantiene incluso a posteriori de liberar la condición FS, es decir permitiendo que el cálculo logre la convergencia sin restricciones. Si comparamos el cálculo FM que converge al estado de defecto ocupado con el arreglo SF, encontramos que para la composición 0.375 es este último el estado fundamental (la energía de formación es ~ 0.01 eV menor). Sin embargo, forzar la desocupación del estado defecto y luego dejar converger al sistema libremente resulta en una configuración FM de menor energía que el caso SF (~ 0.06 eV). Estas diferencias de energía acotadas revelan que se necesita un costo relativamente bajo para modificar el estado magnético localmente en presencia de vacancias de oxígeno, en el caso que el nivel de defecto asociado está realmente próximo a la energía de Fermi.

Dopaje alto

Si consideramos los mayores dopajes estudiados, las menores energías de formación se obtienen para el caso FM. El incremento del contenido de Sr implica un mayor contenido de huecos en el sistema, lo que disminuye la energía de Fermi y produce la desocupación del nivel de defecto. El momento magnético total se incrementa $+2\mu_B$ con respecto al sistema pristino debido a que el par de electrones cedidos por el oxígeno ocupan estados disponibles en la banda e_g con espín *up*. Esta densidad electrónica se extiende sobre átomos de Mn más distantes del sitio vacante, lo que simultáneamente explica el pequeño incremento de aproximadamente $0.13\mu_B$ en el momento magnético que presentan todos los átomos de Mn, estimado mediante el análisis de las poblaciones de Mulliken. Las simulaciones fijando el momento magnético total (FS) obligan al estado de defecto a situarse por debajo del nivel de Fermi y constituyen soluciones de mayor energía, en una clara analogía con la situación encontrada dentro de la región de bajo dopaje. Desde

una perspectiva estructural, la desocupación del nivel de defecto enlazante incrementa la distancia interatómica entre átomos de manganeso primeros vecinos, lo que está de acuerdo con la expansión del volumen anteriormente mencionada.

4.6.2 Influencia de la clusterización de Sr

La clusterización de Sr es un fenómeno que ha sido observado en superficies de películas delgadas de LSMO [141, 142] y su estudio tiene una importancia capital debido a las importantes implicaciones en el desempeño de las manganitas como cátodos de SOFCs [161, 22]. Nuestra estrategia en este capítulo consiste en estudiar en volumen como influyen, diferentes entornos locales de Sr, las propiedades electrónicas y magnéticas de LSMO en presencia de vacancias de oxígeno. Con ese objetivo, empleamos tres superceldas $2 \times 2 \times 6$ con un dopaje de Sr aleatorio ($x = 0.250, 0.375$ y 0.458), representativas de los regímenes de bajo, intermedio y alto dopaje. En cada una de dichas superceldas, modelamos una vacancia de oxígeno aislada ubicada en regiones del espacio con distinto contenido de Sr en el entorno cercano. Para la composición con bajo dopaje, independientemente del entorno local, el sistema siempre converge al EO como estado fundamental y obtenemos una pequeña dispersión en los valores de energía de formación de ~ 0.05 eV (ver los símbolos cuadrados verdes en la Fig. 4.9). Para el caso de alto dopaje, el estado fundamental es ED y la dispersión en energía es levemente mayor (~ 0.07 eV). Los resultados más interesantes pueden verse en la región de dopaje intermedio, donde el sistema converge al EO para un entorno local rico en Sr, mientras que el estado fundamental es ED cuando un menor contenido de Sr rodea el sitio vacante. Vale la pena mencionar que las energías de formación en estos escenarios están en muy buen acuerdo con las líneas punteadas de la Fig. 4.9. Más aún, al incluir dos vacancias de oxígeno en la supercelda, distanciadas entre sí para minimizar la interacción mutua, vemos que las dispersiones debidas a variaciones del entorno local de Sr se suavizan hasta obtener un comportamiento prácticamente lineal de la energía de formación en función del dopaje. Estas conclusiones tienen una connotación múltiple debido a que en el dopaje intermedio se ubican las composiciones de LSMO principalmente empleadas en dispositivos y aplicaciones, donde emergen estados magnéticos prácticamente degenerados en el sistema reducido. Además, esta región constituye una frontera estrecha entre encontrar el estado de defecto ocupado o desocupado, en la cual ante cualquier pequeña modificación de la composición, puede inclinarse la balanza en favor de una situación o la otra. En este respecto, la migración de Sr hacia la superficie de películas delgadas de LSMO ha sido ampliamente reportada [141, 142, 161] y nuestros resultados evidencian como la distribución local del dopante influye tanto las propiedades electrónicas como magnéticas.

4.6.3 Inclusión de la interacción de Hubbard

Nuestro análisis con el formalismo GGA muestra la presencia de un nivel de defecto en el *gap* del canal de espín minoritario. Este nivel puede estar ocupado o vacío (es decir, por debajo o por encima de la energía de Fermi) dependiendo del número de electrones disponibles en el sistema. Aunque la presencia de este estado de defecto ha sido reportada en cálculos *ab initio* previos [82, 119], según nuestro saber y entender, nunca antes había

sido encontrado por debajo del nivel de Fermi. Como hemos demostrado, el tratamiento GGA de LSMO pristino da lugar a una descripción que se ajusta en buena medida a la evidencia empírica (ver Sec.4.5). Particularmente, en lo referente a la posición en energía del pico correspondiente a los orbitales t_{2g} del Mn [108] y el valor del intervalo de energías prohibido en el canal de conducción minoritario, encontramos mejor acuerdo que con GGA + U ($U = 4.5$ eV). Es notable la cercanía de los valores del *pseudo-gap* calculado con las referencias experimentales, dado que es un hecho ampliamente reportado su subestimación en materiales semiconductores, incluso hasta por un factor de dos [162], mediante la aproximación GGA. Sin embargo, siendo que incluir un término de Hubbard U es una práctica generalizada en otros estudios de este tipo de sistemas [82, 163], en especial teniendo en cuenta la correlación electrónica, hemos replicado nuestros cálculos de LSMO reducido, eligiendo un valor $U = 4.5$ eV para todos los átomos de Mn, basado en estudios previos de LSMO [164]. Realizando los cálculos GGA+U, encontramos que el corrimiento del nivel $d_{z^2-r^2}^\downarrow$ se incrementa a 6 eV, ubicando el estado de defecto por encima del nivel de Fermi y esto sucede para todas las composiciones estudiadas. La energía de intercambio entre niveles $3d^{\uparrow\downarrow}$ del Mn es también mayor y esto contribuye a una brecha energética más grande para el canal de espín *down*. Por lo tanto, sin importar el dopaje de Sr, el estado de defecto con espín *down* se encuentra siempre vacío y es posible identificar una única pendiente en la energía de formación para ambas configuraciones magnéticas FM y SF, como se aprecia en la Fig. 4.10. El estado fundamental es el arreglo magnético FM en todo el rango de dopaje, y la configuración SF siempre resulta energéticamente más elevada por un valor prácticamente constante de 0.25 eV. La estructura electrónica se interpreta a partir de la PDOS de los Mn primeros vecinos a la vacancia de oxígeno, y comparte las mismas características que para el estado desocupado (ED) descrito para dopaje alto y evaluado con GGA. La densidad de estados local (LDOS) asociada con la función de onda del estado de defecto se muestra en la parte inferior de la Fig. 4.10, en donde el carácter enlazante para la configuración FM y anti-enlazante para la configuración SF, son evidentes.

4.6.4 Límite concentrado

En esta sección exploramos el límite de alta concentración de vacancias de oxígeno. Cuando el número de vacantes se incrementa, la interacción entre los estados de defecto puede dar lugar a una banda dispersiva que puede tener un impacto en las propiedades magnéticas del sistema. Para explorar este límite, empleamos una supercelda pseudocúbica $2 \times 2 \times 2$ con simetría $R\bar{3}c$, la cual permite una descripción adecuada de las distorsiones y rotaciones conjuntas de los octaedros de la estructura perovskita (ver Fig. 4.2). Como consecuencia de las condiciones periódicas del cálculo, cualquier posición del átomo de oxígeno es equivalente en estas celdas pequeñas en relación a la interacción con su imagen dentro del plano MnO_2 . Al remover un átomo de oxígeno obtenemos una reducción $\delta = 4.2\%$ ($La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_{2.875}$). Con este grado de reducción, es esperable que ocurran modificaciones de la red cristalina y en este sentido, algunos estudios previos apuntan a una expansión de la red inducida por la presencia de vacancias de oxígeno en el sistema [128, 123]. En particular, Guo *et al.* [123] atribuye esta expansión a la repulsión entre los cationes $Mn^{+3/+4}$ y La^{+3}/Sr^{+2} que son primeros vecinos de la vacancia y el de-

fecto donador propio con una carga formal +2. A continuación evaluamos el parámetro de red de equilibrio del sistema reducido tomando en consideración las principales variables analizadas en esta tesis, el dopaje de Sr, el arreglo magnético y el formalismo dentro de DFT, para lo cual permitimos la relajación total tanto de las coordenadas atómicas (hasta que las fuerzas sean menores a $0.04 \text{ eV/\AA}$) como de los parámetros de red (hasta que la presión sea menor a 0.1 GPa) pero manteniendo siempre la simetría cúbica de la celda.

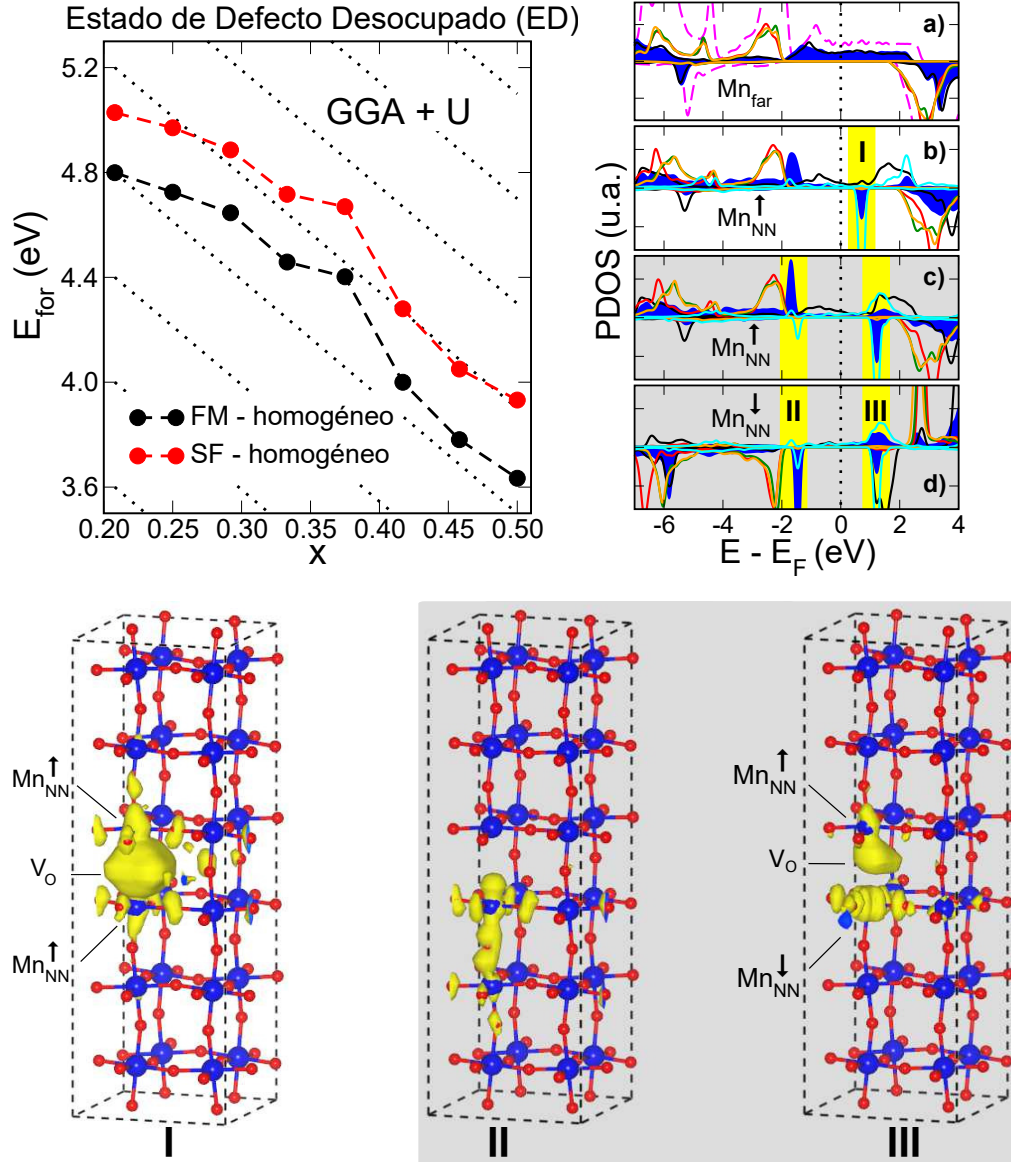


Figura 4.10: Resultados con $GGA + U$ ($U = 4.5 \text{ eV}$) en LSMO reducido. Arriba: A la izq., energía de formación de una vacancia de oxígeno aislada en función del dopaje de Sr y a la derecha PDOS de los orbitales 3d de Mn. Abajo: Isosuperficie de densidad electrónica alrededor del sitio donde se localiza la vacancia de oxígeno, correspondiente al intervalo de energía marcado con I, II y III en la PDOS. Solamente la densidad de espín down está representada con el área sombreada amarilla. Nomenclatura según la Fig. 4.9.

En la Fig. 4.11 se muestra la constante de red de equilibrio para LSMO reducida, considerando cada una de las composiciones modeladas y las distintas configuraciones magnéticas locales para el caso del tratamiento con GGA y con GGA+U ($U = 4.5$ eV). Los valores de referencia del parámetro de red de LSMO estequiométrico se incluyen en la figura, revelando que para $x = 0.250$ se observa una compresión del volumen de la celda unidad. Esta compresión, resultado de la incorporación de vacancias de oxígeno, se encuentra en clara contradicción con la tendencia previamente reportada. Al incrementar la concentración de Sr, el comportamiento se revierte a una expansión de la red. A mayor dopaje, mayor es el incremento porcentual de esta expansión. Este comportamiento encuentra su explicación en el estado de defecto enlazante descrito en la Sección 4.6.1, emergente como resultado de la introducción de vacancias de oxígeno, lo cual a su vez produce un acercamiento de los átomos de Mn primeros vecinos a la vacancia, como consecuencia de la relajación atómica. El dopaje con Sr es electrónicamente equivalente al dopaje con huecos, modificando el nivel de Fermi y por lo tanto, el nivel de defecto se desocupa gradualmente al incrementarse el valor de x . Para el límite $x = 0.5$ este nivel de defecto está completamente vacío y por ende, no se manifiesta ningún efecto atractivo neto. La introducción de un término tipo Hubbard en el Hamiltoniano tiene un efecto drástico en este escenario. Para $U = 4.5$ eV, el *pseudogap* se incrementa principalmente como consecuencia de que las bandas $t_{2g}^{\downarrow}$ and $e_g^{\downarrow}$ (MBC para el canal de espín *down*) experimenta un corrimiento hacia energías mayores. Lo mismo experimenta el nivel de defecto que resulta desocupado para el rango de composición completo. Por lo tanto, siempre se obtiene una expansión de la red que se mantiene prácticamente constante entre 0.9 - 1.1 % como función del dopaje de Sr. Los cálculos FS fueron llevados a cabo para forzar la ocupación/desocupación del estado de defecto en la configuración FM. Cuando se vacía el nivel de defecto, vemos un efecto expansivo. En cambio si se ocupa, la disminución de la distancia interatómica Mn - Mn (que conlleva una reducción del volumen de la red) es compensada por el desplazamiento de los átomos de Sr y su efecto se hace más evidente para mayores dopajes. Es notorio que para el caso SF considerando cualquier composición de Sr, la disminución local de la distancia Mn - Mn (ver Tabla 4.4) no resulta en una contracción global del volumen. Como será discutido más adelante, esta aparente dicotomía podría en realidad explicar algunas observaciones experimentales recientes. El incremento de volumen es relativamente pequeño para GGA, y el mismo se incrementa proporcionalmente al valor del parámetro U . Los cambios en el volumen reportados en trabajos experimentales y otros estudios *ab initio* son comparados en la Tabla 4.4 en forma porcentual. Es menester mencionar que la comparación de resultados debe ser cuidadosa debido a las múltiples variables que están puestas en juego en los cálculos y en las condiciones experimentales. De todas formas, presentamos esta recopilación de resultados como guía y referencia para nuestro análisis.

En la Tabla 4.5 se muestra la energía de formación de una vacancia de oxígeno en función del dopaje de Sr en el límite concentrado, calculada a partir de la Ec.(4.7). Para cada composición, todas las configuraciones magnéticas propuestas son evaluadas. También se incluyen los resultados de los cálculos FS. La tendencia general cumple que la energía de formación se reduce al incrementarse el contenido de Sr, independiente de la configuración magnética local. La distorsión local de la red debido a la vacancia puede evidenciarse al medir la distancia entre los dos átomos de Mn primeros vecinos del sitio

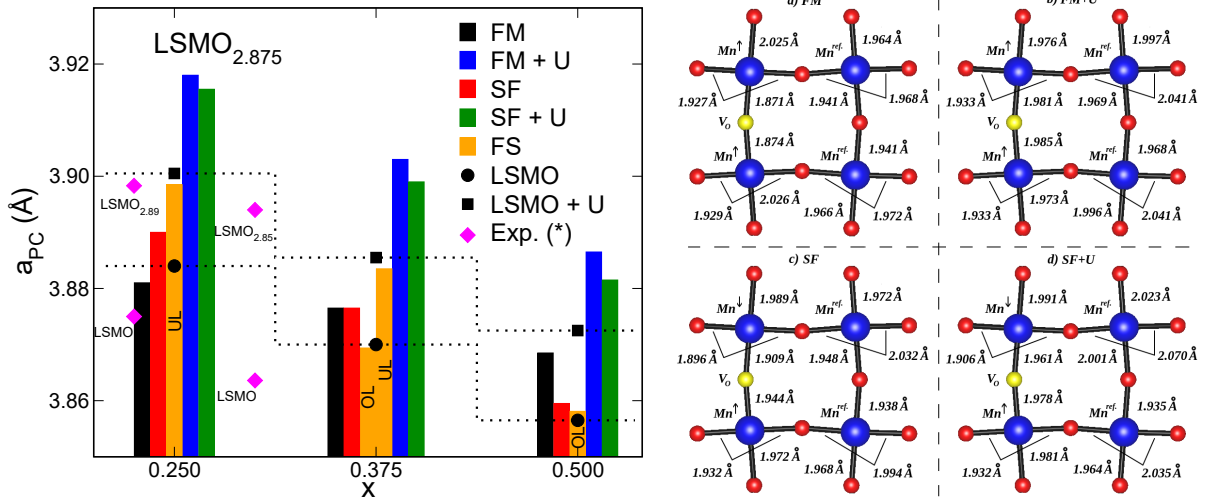


Figura 4.11: *Modificación estructural en presencia de vacancias de oxígeno. A la izquierda: Parámetro de red pseudocúbico de equilibrio como función del dopaje de Sr para la supercelda $2 \times 2 \times 2$. Los resultados con GGA y GGA+U (4.5 eV) se muestran para distintas configuraciones magnéticas. Las líneas negras punteadas con símbolos corresponden a valores de referencia del sistema pristino. (*) Valores experimentales extraídos de la Ref. [128]. A la derecha: Distancias interatómicas que muestran la deformación de la red cristalina producida por una vacancia de oxígeno, considerando los casos FM y SF con y sin la inclusión de U.*

vacante (d_{MnMn}). La variación del momento magnético total de la supercelda (ΔM) se presenta en la última columna de la Tabla 4.5, calculada a partir de sistema reducido y el pristino como referencia. La energía de formación de una vacancia de oxígeno revela que el estado fundamental dentro de todo el rango de composiciones analizado corresponde al arreglo local de espines SF, en el caso GGA. A nuestro saber y entender, este resultado no fue reportado con anterioridad y subyace a la noción del debilitamiento del mecanismo de doble intercambio en manganitas con deficiencia de oxígeno, haciendo prevalecer las interacciones de super-intercambio anti-ferromagnéticas entre cationes Mn^{+3} . La solución SF adicionalmente resulta en una magnetización reducida del sistema, y una pequeña reducción de la distancia Mn-Mn (d_{MnMn}). Por el contrario, si el cálculo incluye el parámetro $U = 4.5$ eV en el marco de la aproximación GGA+U, la configuración más estable energéticamente es la FM, donde como ya hemos mencionado, el estado de defecto enlazante en el canal de espín *down* característico está en todos los casos desocupado y la distancia interatómica entre Mn primeros vecinos del defecto se incrementa con respecto al sistema pristino.

El análisis de las poblaciones de Mulliken fue llevado a cabo para tener un entendimiento más cabal de la distribución de carga en todos los casos estudiados y refuerza nuestra interpretación de los resultados. En la Tabla 4.6 resumimos los datos correspondientes a átomos de Mn característicos en el sistema reducido para dos concentraciones específicas de Sr que ilustran tanto el régimen de bajo como de alto dopaje, con formalismos GGA y GGA+U. Como referencia, las cargas de Mulliken del sistema ferromagnético pristino también se presentan. Cuando el estado de defecto está ocupado en la configuración FM,

x	GGA			GGA + U	
	FM	SF	FS	FM	SF
0.250	-0.23	0.46	1.12	1.35	1.16
0.375	0.23	0.50	-0.05 ^{EO}	1.36	1.05
			1.05 ^{ED}		
0.500	0.94	0.23	0.12	1.09	0.70
[1]	La _{0.825} Sr _{0.175} MnO _{2.91}			0.39	
	La _{0.775} Sr _{0.225} MnO _{2.89}			0.61	
	La _{0.700} Sr _{0.300} MnO _{2.85}			1.09	
[2]	La _{2/3} Sr _{1/3} MnO _{3-1/12}			0.35	

Tabla 4.4: *Variación porcentual (%) del volumen de la celda unitaria de LSMO reducida con respecto al sistema con oxígeno estequiométrico. La variación está medida en forma porcentual, considerando las diferentes configuraciones magnéticas propuestas y los abordajes con GGA y GGA + U (U = 4.5 eV). [1] Valores extraídos de la Ref. [128]. [2] Valores extraídos de la Ref. [123].*

el momento magnético de los átomos de Mn primeros vecinos al sitio vacante permanece inalterado en relación al sistema pristino, pero la valencia se reduce acercándose al valor formal correspondiente a la especie Mn⁺³. Esto es consecuencia de la localización de la carga electrónica adicional asociada a la vacancia de oxígeno en un estado singlete. El caso SF muestra un incremento preferencial en el momento magnético neto del Mn_{NN}[↑] que está alineado con la matriz ferromagnética, y una disminución del momento magnético del manganeso invertido Mn_{NN}[↓]. En el régimen de alto dopaje (dentro de GGA) o a través de todo el rango de composiciones al introducir el parámetro U, el nivel de defecto se desocupa para la configuración FM y se verifica un incremento en el momento magnético de 0.13 μ_B en el Mn_{far} y de 0.3-0.4 μ_B en ambos Mn_{NN}[↑] con respecto al sistema pristino. De igual modo, hay una reducción apreciable de la valencia de los manganos ligados a la vacancia de oxígeno. Sin embargo, debemos concluir que la carga electrónica que aporta el defecto se distribuye en forma extendida alcanzando átomos de Mn lejanos al defecto.

Hemos presentado en la Sec. 4.6.1 el análisis de LSMO reducido en el límite de baja concentración de vacancias de oxígeno, comparando las metodologías GGA y GGA+U (U = 4.5 eV). En el primer caso, los resultados indican un debilitamiento drástico del acoplamiento ferromagnético pero acotado a un rango de composiciones que determinan la posición del estado de defecto en las cercanías de la energía de Fermi. A su vez, al incluir el término de interacción de Hubbard el nivel de defecto es desplazado hacia energías

X		E_{for}		$d_{\text{Mn-Mn}}$ (NN)				$\Delta M = M_{\delta} - M$	
		(eV)		(Å)				(μ_B)	
		GGA	+ U	GGA		+ U		GGA	+ U
0.250	FM	5.42	4.70	3.88*	3.73	3.90*	3.95	+0	+2
	SF	5.42	4.75		3.84		3.92	-6	-6
	FS ^{ED}	5.57	—		3.92		—	+2	—
0.375	FM	5.15	4.34	3.87*	3.86	3.88*	3.94	+0.9	+2
	SF	5.03	4.46		3.86		3.90	-6	-6
	FS ^{EO}	5.27	—		3.79		—	+0	—
	FS ^{ED}	5.18	—		3.93		—	+2	—
0.500	FM	4.83	4.07	3.86*	3.91	3.87*	3.93	+2	+2
	SF	4.72	4.20		3.82		3.85	-6	-6
	FS ^{EO}	5.04	—		3.84		—	+0	—

Tabla 4.5: *Compilación de parámetros en el límite concentrado de vacancias de oxígeno con distintos dopajes de Sr (x): Energía de formación (E_{for}) y estado fundamental resaltado en negrita; distancia entre los Mn primeros vecinos al sitio vacante ($d_{\text{Mn-Mn}}$) y diferencia entre el momento magnético total del sistema con defectos y pristino ($\Delta M = M_{\delta} - M$). Resultados con $U = 4.5$ eV son reportados. La distancia Mn - Mn promedio en el sistema pristino LSMO se incluye como referencia indicada con un superíndice (*). Superíndice EO (ED) corresponde al cálculo FS con el estado de defecto ocupado (desocupado).*

más positivas respecto al potencial químico electrónico y la configuración magnética con un átomo de Mn invertido respecto a la polarización del volumen es desestabilizada en ~ 0.25 eV para todo el rango de dopaje estudiado. Sin embargo, en la Tabla 4.5 apreciamos que claramente hay un cambio en el estado fundamental del sistema dependiente de la metodología empleada, es decir, si se incluye o no el parámetro U en el cálculo. Como hemos mencionado anteriormente, no podemos afirmar taxativamente si la inclusión de un término que describa la correlación fuerte entre electrones es necesario en este sistema, más aún, trabajos previos muestran que la aproximación GGA es suficiente para describir correctamente los parámetros estructurales y propiedades electrónicas y magnéticas de LSMO en el caso estequiométrico [108, 164]. Nuestros propios resultados dan cuenta de un mejor acuerdo con la evidencia experimental empleando un valor de U en el rango 0-1 eV (ver Fig. 4.7, alejado de los valores utilizados por diversos autores en la literatura

X	U (eV)	Mn ^{LSMO}		Mn _{far}		Mn _{NN} [↑]		Mn _{NN} [↓]	
		Q	M	Q	M	Q	M	Q	M
0.25	FM	0	1.70	3.60	1.70	3.63	0.99	3.64	—
		4.5	1.75	3.84	1.73	3.97	1.17	4.16	—
	SF	0	—	—	1.70	3.61	1.08	3.87	1.08
		4.5	—	—	1.74	3.84	1.15	4.08	1.18
0.50	FM	0	1.71	3.36	1.69	3.50	1.17	3.79	—
		4.5	1.76	3.62	1.76	3.76	1.22	4.01	—
	SF	0	—	—	1.71	3.50	1.12	3.73	1.12
		4.5	—	—	1.76	3.75	1.19	3.98	1.21

Tabla 4.6: *Análisis de las poblaciones de Mulliken para $x = 0.25, 0.50$. Mn_{NN} son los Mn primeros vecinos de la vacancia de oxígeno, Mn_{far} corresponde a un átomo de Mn alejado del defecto puntual y Mn^{LSMO} es la referencia de un átomo de Mn en el sistema pristino Q (e) representa la valencia y M (μ_B), el espín neto.*

que oscilan entre 3-6 eV [123, 165]). Por lo tanto, en la Fig. 4.12 presentamos el rango de composiciones en donde podemos verificar un mínimo de energía para el arreglo magnético SF *versus* FM ($\Delta E_{SF-FM} < 0$) en función del valor de U incluido en el Hamiltoniano del sistema. Estos cálculos fueron realizados sin permitir la relajación del parámetro de red de la celda, lo que explica la diferencia entre los puntos extremos de este gráfico y los valores tabulados en la Tabla 4.5 y además resalta la importancia de la relajación estructural en la predicción del estado fundamental. En el panel b) de la misma figura, damos cuenta de la posición del estado de defecto en el caso FM con respecto al nivel de Fermi ($E_d - E_F$) mediante barras que cuantifican el ancho del mismo. La correlación con la desestabilización de la configuración ferromagnética coincide con nuestras conclusiones previas.

4.7 Interacción de vacancias

Hasta este momento, hemos descripto el comportamiento del sistema reducido en los límites extremos de alta y baja concentración de vacancias de oxígeno. Sin embargo, los modelos factibles de realizar con los recursos computacionales disponibles en la actualidad imponen una serie de restricciones que pueden resultar artificiales en sistemas reales.

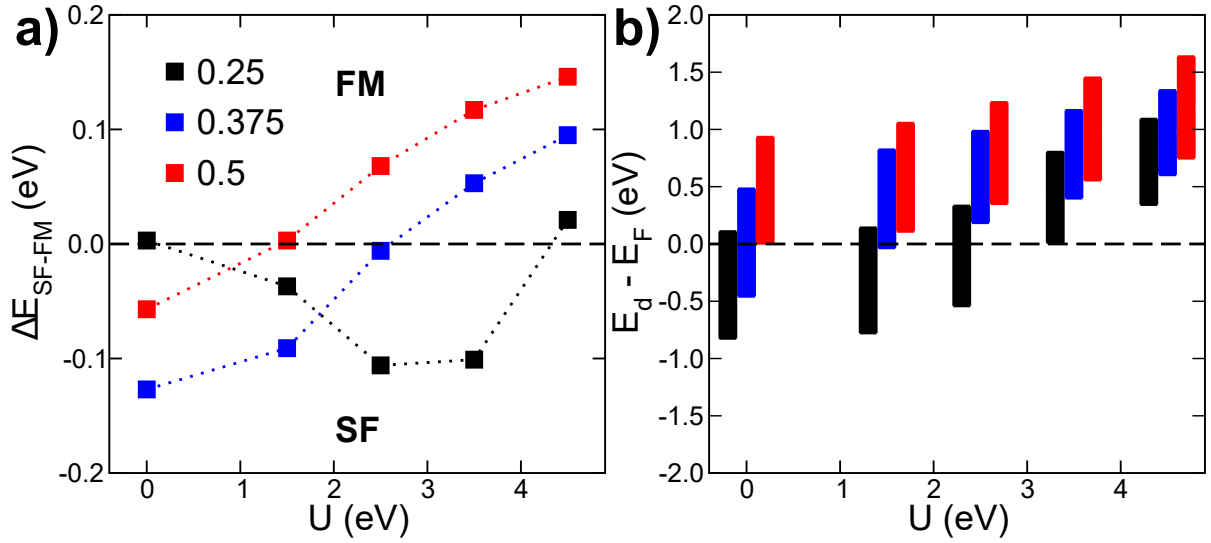


Figura 4.12: Competencia de las fases magnéticas FM y SF. a) Diferencia de energía total (ΔE_{SF-FM}) entre el sistema reducido con alta concentración de vacancias de oxígeno en el caso SF y FM en función del valor de U para cada composición fija. b) Posición del estado de defecto con respecto al nivel de Fermi ($E_d - E_F$), se ha impuesto un pequeño corrimiento para mayor claridad de la figura. El código de colores coincide en ambos paneles.

Concretamente, el caso de tener una alta densidad volumétrica de vacancias es modelado removiendo un oxígeno de una supercelda de simulación pequeña ($2 \times 2 \times 2$) para obtener un valor alto de reducción δ . En esta situación, es razonable suponer que van a existir interacciones entre defectos situados en sitios próximos de la red. Sin embargo, este modelo únicamente introduce interacciones con las imágenes periódicas del defecto y por lo tanto, pueden enmascarse mecanismos posibles en un sistema con más grados de libertad. Adicionalmente, la periodicidad de la supercelda $2 \times 2 \times 2$ crea artificialmente una cadena lineal de átomos de Mn con un arreglo anti-ferromagnético mediados en forma alternada por un átomo de oxígeno y por una vacancia de la misma especie, en los cálculos previos denominados SF.

Con el fin de superar algunas de estas limitaciones y profundizar aún más en los mecanismos que gobiernan el comportamiento de las vacancias de oxígeno en LSMO, empleamos la supercelda $2 \times 2 \times 6$ (ver panel a) de la Fig. 4.13) removiendo 3 átomos de oxígeno para lograr el mismo grado de reducción alcanzado con la supercelda $2 \times 2 \times 2$ ($\delta = 4.2\%$). Aplicamos la misma estrategia de localizar las vacancias de oxígeno en planos ab del tipo LaSrO para minimizar la interacción con las imágenes periódicas contenidas en dichos planos. En la dirección c de la supercelda por otro lado, estudiamos dos posibilidades: (I) disponer las vacancias alineadas a lo largo de la misma cadena de enlaces Mn - O - Mn (este caso reproduce el mismo arreglo obtenido en la supercelda $2 \times 2 \times 2$) con espaciado homogéneo entre ellas; (II) disponer las vacancias de oxígeno en los mismos planos que el caso anterior pero de manera que no estén alineadas en la dirección c . La realización (II) sugiere la manera más aproximada de reproducir la hipótesis planteada teóricamente de una alta concentración de clústers anti-ferromagnéticos nucleados alrededor de los

sitios vacantes, en una matriz ferromagnética. En el panel c) de la Fig. 4.13 se ilustra un esquema en donde se indican las posiciones de las vacancias de oxígeno y el arreglo magnético de los iones Mn en cada caso propuesto. Particularmente, el mayor número de grado de libertad nos permite plantear para la configuración espacial I un arreglo de átomos de Mn con el momento magnético invertido conmensurable con la periodicidad del sistema, que denominamos SF_{SDW} (el acrónimo lo tomamos de las siglas en inglés de *spin density wave*) y un arreglo un arreglo que no corresponde a la periodicidad de la supercelda empleada, SF_{NP} (el acrónimo corresponde a no-periódico). En este análisis no se han realizado cálculos con el momento magnético total restringido, o sea FS ni hemos introducido el parámetro U dado que en todos los resultados previos se predice un estado fundamental FM para el valor de referencia empleado. Tampoco hemos relajados los parámetros de red de las celdas reducidas, lo que explica las ligeras diferencias obtenidas en las energías. Sin embargo las tendencias y conclusiones no se ven afectadas por estas variaciones. En la Tabla 4.7 presentamos los resultados obtenidos.

X		E _{for}		d _{Mn-Mn} (NN)		ΔM = M _δ -M	
		(eV)		(Å)		(μ _B)	
		I	II	I	II	I	II
0.250	FM	5.42	5.29	3×3.72	2×3.69/3.67	+0	+0
	SF _{SDW}	5.40	5.55	3×3.85	3×3.77	-18	-18
	SF _{NP}	5.51	—	2×3.83/3.80	—	-18	—
0.375	FM	5.17	5.10	3.91/3.76/3.78	3.93/3.72/3.75	+2	+2
	SF _{SDW}	5.03	5.10	3×3.86	2×3.84/3.89	-18	-18
	SF _{NP}	5.21	—	3.83/3.80/3.84	—	-18	—
0.500	FM	4.66	4.56	3×3.95	2×3.95/3.99	+6	+6
	SF _{SDW}	4.63	4.67	3×3.87	2×3.89/3.92	-18	-18
	SF _{NP}	4.75	—	3.89/3.88/3.86	—	-18	—

Tabla 4.7: *Compilación de parámetros en el límite concentrado de vacancias de oxígeno haciendo uso de la supercelda 2 × 2 × 6: Energía de formación (E_{for}); distancia entre los Mn primeros vecinos al sitio vacante (d_{Mn-Mn}) y diferencia entre el momento magnético total del sistema con defectos y pristino (ΔM = M_δ-M).*

El análisis de las energías de formación revela que la interacción entre vacancias de oxígeno se da a través de la dirección del enlace Mn-O-Mn. Particularmente, el caso FM muestra una interacción repulsiva entre vacancias alineadas (comparando II contra

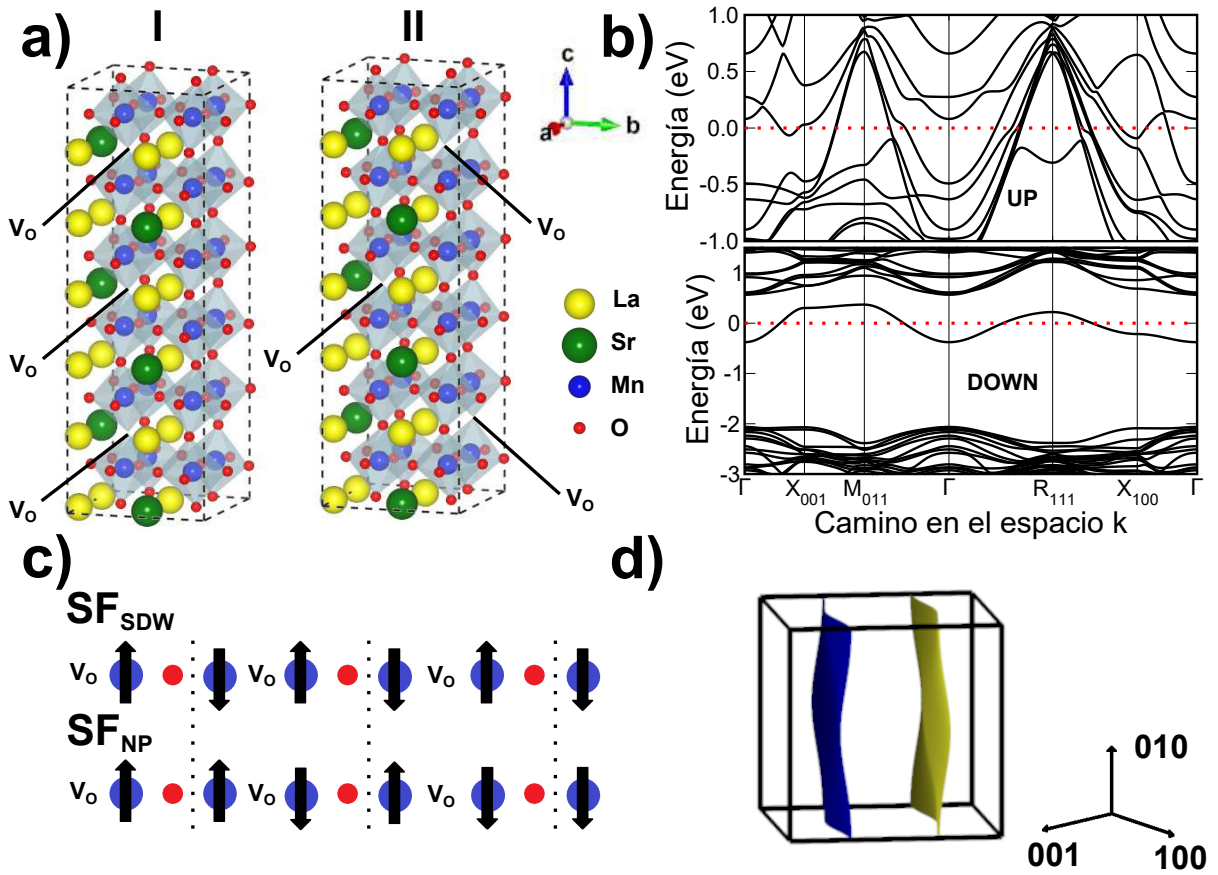


Figura 4.13: Modelo que incorpora la direccionalidad de la interacción $V_O - V_O$ y la periodicidad de la configuración magnética. a) Esquema de las superceldas empleadas, indicando la posición de las vacancias de oxígeno en el caso I y II. b) Estructura de bandas de LSMO reducido con $x=0.375$ y configuración FM. El nivel de Fermi está indicado con la línea roja punteada y se hizo coincidir con el 0 de energía. c) Ilustración unidimensional de los momentos magnéticos de los átomos de Mn a lo largo del eje c de la supercelda $2 \times 2 \times 6$ I. d) Superficie de Fermi correspondiente al canal de espín down mostrando el fenómeno de nesting.

I en todas las composiciones) y una distribución desordenada de las vacancias resulta el arreglo de menor energía, reproduciendo los resultados previos de vacancias aisladas. La distribución espacial I junto al arreglo magnético incommensurable con la periodicidad del sistema (SF_{NP}) resulta siempre en un estado menos estable. Por otro lado, en el caso II, en donde no es esperable que exista una diferencia relevante entre el arreglo SF_{NP} y el SF_{SDW}, existe una degeneración con el caso FM únicamente en la composición intermedia $x=0.375$, en acuerdo con la Fig. 4.9. Finalmente, es notable como este sistema tridimensional se comporta como un sistema unidimensional en la dirección del enlace Mn-O-Mn y es posible que se establezca una onda de densidad de espín debido al *nesting* de la superficie de Fermi (ver panel d) de la Fig. 4.13) de acuerdo al mecanismo de Peierls [166, 167], acompañada de una reducción importante de la energía particularmente en las cercanías del dopaje óptimo de Sr. La estructura de bandas graficada en el panel b) de la Fig. 4.13 muestra una dispersión prácticamente nula a través de la dirección XM

y nos permite estimar el vector de *nesting* del orden de $5.5 \text{ \AA}^{-1}$.

4.7.1 Di-vacancias

La comparación de las densidades de estado graficadas para el límite diluido y concentrado revelan para el estado de defecto una estructura de doble pico en este último caso, que aunque no alcanza a resolverse debido al ancho de las gaussianas empleadas en la construcción de la DOS, es presumible. En el modelo de alta concentración de vacancias empleando la supercelda $2 \times 2 \times 2$, al modificar el dopaje de Sr e introducir huecos al sistema forzamos el corrimiento del nivel de Fermi. Debido a que la vacancia de oxígeno interactúa con su imagen periódica, las características del espectro de energía no varían y se puede analizar el incremento del contenido de Sr como un corrimiento rígido de la densidad de estados. Esto no tiene un efecto apreciable en las composiciones extremas $x=0.25$ y 0.5 , en donde el estado de defecto está completamente ocupado o desocupado respectivamente. Sin embargo, en la composición intermedia $x=0.375$ encontramos una banda relacionada al defecto en el canal *down* con cierta dispersión que corta el nivel de Fermi. En consecuencia, el estado de defecto está parcialmente ocupado y la variación del momento magnético total del sistema no corresponde a un número entero (ver Tabla 4.5 en el caso FM). Al emplear la supercelda $2 \times 2 \times 6$ con tres vacancias de oxígeno como fue discutido en la Sec. 4.7 se encuentra un escenario más complejo debido al mayor grado de libertad del sistema. En las composiciones extremas nuevamente ($x=0.25$ y 0.5) el análisis no difiere del anterior y en la composición intermedia $x=0.375$ el sistema es capaz de relajar a un mínimo de energía en donde la ocupación del estado de defecto es parcial efectivamente (la variación del momento magnético es distinta de $+6$ o $+0$, sin embargo es un número entero) como se muestra en la última columna de la Tabla 4.7. El valor entero del momento magnético confirma la que también se aprecia en las PDOS de la Fig. 4.14, la estructura se relaja de modo tal que minimiza los estados localizados sobre el nivel de Fermi. En la configuración I vemos que todos los átomos de Mn atrapan una porción de la carga electrónica y otra porción corresponde al estado de defecto desocupado. En la configuración II es posible hallar una solución de menor energía que coincide con tener localizados 4 de los electrones extra disponibles en dos de los sitios vacantes y el estado de defecto correspondiente a la vacancia restante completamente desocupado. Vale la pena mencionar que el entorno inmediato del sitio vacante en donde el estado resulta vacío tiene una mayor cantidad de cationes Sr de acuerdo al modo en que la supercelda fue construida, lo que está en completo acuerdo con los resultados previos ilustrados en la Fig. 4.9 y discutidos en la Sec. 4.6.2.

Como hemos visto, las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema se ven modificadas por la presencia de vacancias de oxígeno y de su interacción. Para explorar detalladamente la naturaleza de esta interacción y simultáneamente validar nuestro modelo de baja concentración (vacancias aisladas) hemos simulado un sistema con dos vacancias de oxígeno, empleando la supercelda $2 \times 2 \times 6$ y disponiéndolas a una distancia mutua decreciente (en este caso como siempre situadas en planos *ab* tipo LaSrO y alineadas con respecto a la dirección *c* siguiendo la cadena de enlaces Mn-O-Mn). En la Fig. 4.15 presentamos la energía de formación normalizada por vacancia de oxígeno, lo que nos permite incluir los cálculos previos realizados simulando una única vacancia en celdas de

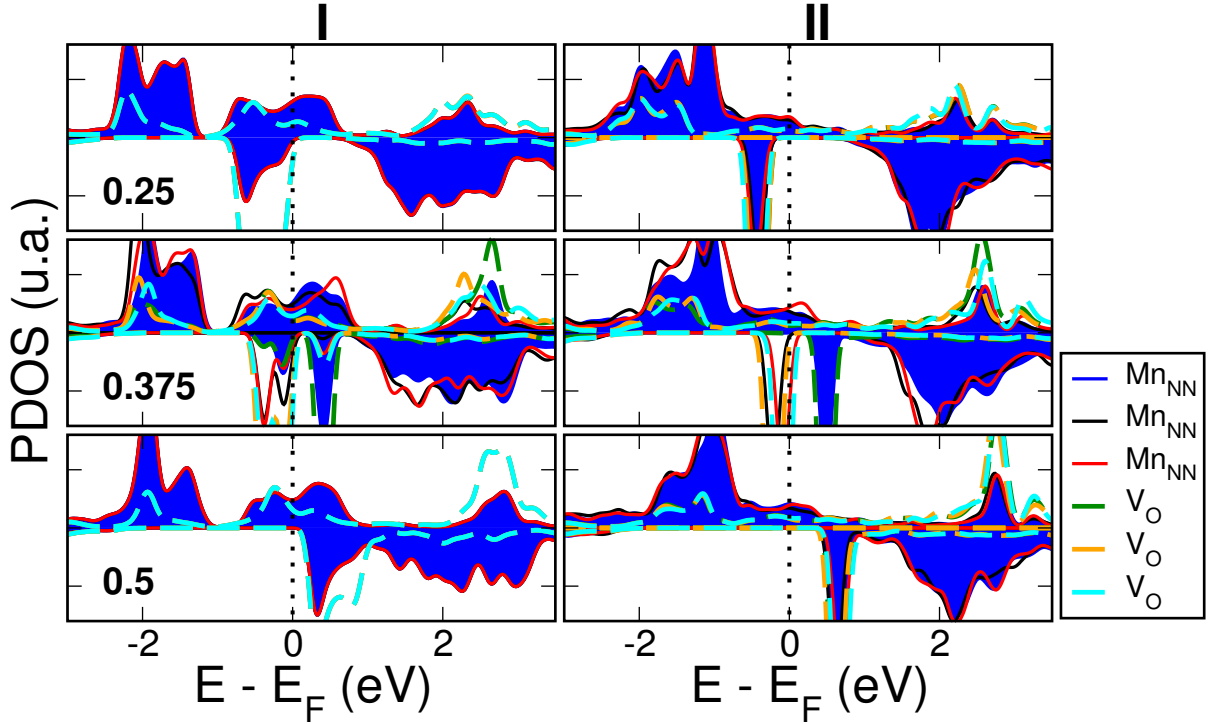


Figura 4.14: *DOS proyectada en los orbitales $d_{z^2-r^2}$ de cada Mn primer vecino del sitio vacante y en los orbitales del átomo ghost para describir los estados electrónicos de la vacancia. La energía de Fermi corresponde a 0 eV y se indica con la línea negra punteada.*

distinto tamaño e introduciendo tres vacancias en sitios alternativos (caso II). Solamente hemos estudiado la configuración ferromagnética con parámetros de red constantes para reducir el número de variables puestas en juego. Hemos analizado dos composiciones extremas del rango estudiado en esta tesis, para un dopaje bajo ($x=0.25$) obtenemos prácticamente la misma energía de formación al introducir en la supercelda $2 \times 2 \times 6$ una vacancia de oxígeno o dos vacancias separadas aproximadamente por tres veces el parámetro de red pseudocúbico. Esta distancia define así una cota mínima para considerar vacancias no interactuantes y valida nuestro modelo primero de límite diluido. En el inserto de la Fig 4.15 se incluye la DOS del sistema, mostrando en forma ampliada la región de energía próxima al nivel de Fermi en el canal *down* en donde se visualiza fácilmente el estado de defecto aislado y para los casos discutidos previamente vemos dos picos agudos a prácticamente la misma energía. Cuando las vacancias de oxígeno están separadas por solamente una distancia similar al doble del parámetro de red la interacción entre los dos niveles de defecto es más fuerte y se produce la separación de dichos niveles como se aprecia claramente en la figura. Cuando empleamos una vacancia única en la supercelda $2 \times 2 \times 2$ estamos artificialmente modelando un arreglo periódico lineal en la dirección del enlace Mn - O - Mn de vacancias de oxígeno equi-espaciadas, mientras que el incluir dos vacancias en la supercelda $2 \times 2 \times 6$ ofrece una idea más cercana a la interacción de dos vacancias aisladas dentro de una matriz pristina. Si consideramos el modelo I y II (indicados con cruces azules en la figura), el primero representa la misma situación reali-

zada en la supercelda más pequeña y el segundo representa tres vacancias separadas una distancia ~ 2.3 veces el parámetro de red, menor a la distancia mínima de no-interacción pero no a lo largo de la dirección Mn-O-Mn. Finalmente, al considerar dos vacancias de oxígeno distanciadas solamente por un parámetro de red, la separación de los niveles de defecto a causa de la mayor interacción empuja a uno de ellos por sobre el nivel de Fermi, vaciándolo completamente. La energía de formación por vacancia de este defecto doble se reduce drásticamente con respecto a caso aislado y el momento magnético del sistema aumenta en $2\mu_B$ debido a que la carga electrónica del estado vaciado se transfiere a estados e_g disponibles en el canal up del volumen del material.

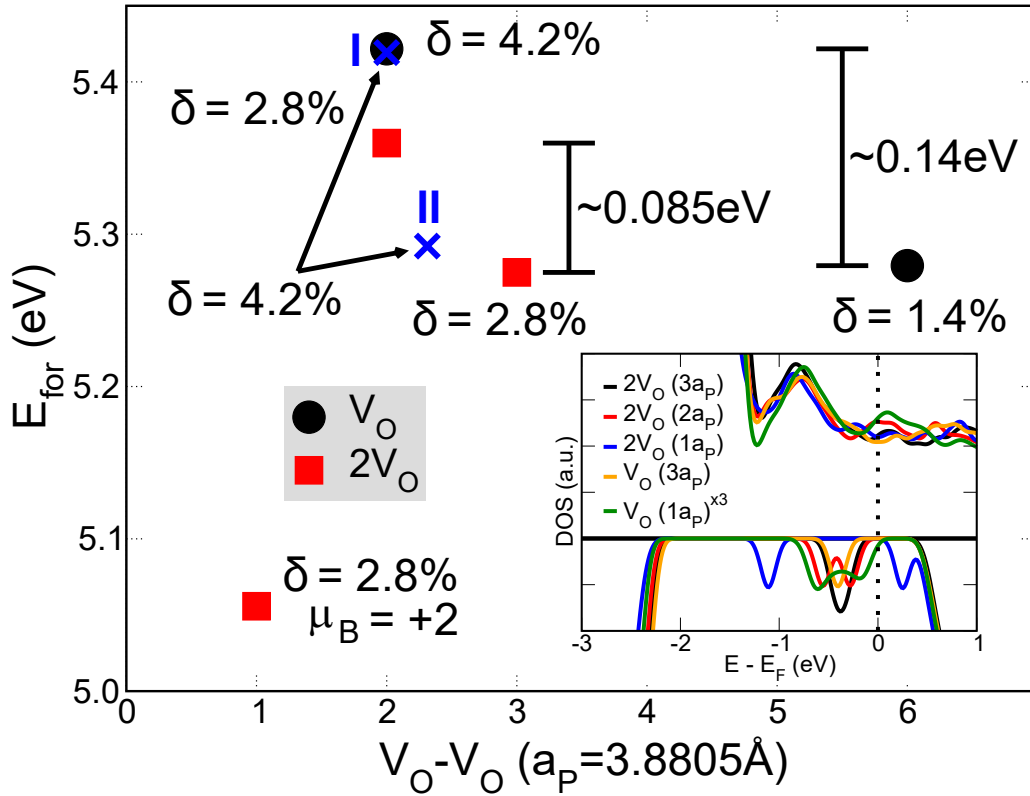


Figura 4.15: *Energía de formación (E_{for}) en eV como función de la distancia entre vacancias de oxígeno ($V_O - V_O$). Inserto: DOS normalizada del sistema reducido con un número y posición distinta de sitios vacantes. La energía de Fermi corresponde al cero de energía.*

4.8 Discusión y Conclusiones

En este capítulo hemos presentado cálculos de primeros principios empleados para estudiar la influencia de las vacancias de oxígeno en LSMO, dentro del rango de composiciones más típico para aplicaciones y dispositivos, en donde el sistema pristino se comporta como un material ferromagnético medio-metálico. En acuerdo con referencias bibliográficas [123], se muestra como la creación de vacancias de oxígeno produce el corrimiento de los estados $d_{z^2-r^2}$, que pertenecen a átomos de Mn primeros vecinos, hacia mayores energías. Esto

resulta en un estado de defecto localizado cuya energía se encuentra dentro del *gap* de la componente minoritaria de espín. Adicionalmente, nuestros cálculos muestran que este nivel puede estar ocupado, o al menos parcialmente ocupado, bajo determinadas circunstancias. El estado tiene carácter enlazante y su ocupación conlleva a: (i) una acumulación local de carga que puede ser asociada con el pico en el espectro XAS correspondiente a la especie Mn^{+2} [121]; (ii) una degradación de la magnetización media en el entorno del defecto; (iii) un debilitamiento global de las interacciones ferromagnéticas en el sistema y (v) un centro de dispersión que podría ser responsable de la degradación de la conductividad electrónica en el sistema reducido. Para confirmar esta conjetura son necesarios cálculos dinámicos que están fuera del alcance de esta tesis. Una serie de cálculos previos han sido basados en el formalismo de DFT + U, y no muestran ninguna evidencia de que el estado de defecto pueda estar ocupado [123, 168]. Cuando se incluye una interacción tipo Hubbard en el Hamiltoniano (con valores usuales del parámetro U en el rango 3-5 eV, para todos los orbitales 3d del Mn) el nivel de defecto se corre hacia mayores energías y se sitúa muy por arriba de la energía de Fermi, para cualquier concentración de Sr. La carga electrónica adicional cedida por el oxígeno removido se distribuye entre los estados e_g , resultando en una magnetización neta aumentada, en oposición con la degradación de la magnetización observada experimentalmente. Una consideración particular es que los resultados anteriormente mencionados asumen que el parámetro U tiene el mismo valor para todos los orbitales 3d de los átomos de Mn, sin embargo el entorno químico inmediato al sitio vacante es diferente del volumen del sistema y no hay una razón fuerte para respaldar esta hipótesis de cálculo y asegurar que el estado de defecto está siempre desocupado. Notoriamente, como discutimos a continuación, se han publicado observaciones experimentales en muestras reducidas de LSMO que pueden ser interpretadas asumiendo una ocupación total o parcial del nivel de defecto.

La expansión de volumen determinada a partir de experimentos de difracción de rayos-X [128] es reproducida en nuestros cálculos FM (conjuntamente con el incremento en la distancia interatómica entre manganesos) cuando el estado de defecto se encuentra vacío, lo que ocurre dentro del marco GGA para límites de alto dopaje o al emplear GGA + U independientemente del contenido de Sr. Por otro lado, el carácter enlazante del estado de defecto motiva una reducción en la distancia Mn - Mn cuando el mismo está ocupado, dando lugar a una pequeña contracción de volumen que es compensada para altos dopajes por el desplazamiento contrario de los cationes Sr (ver Fig. 4.11). Este resultado, en oposición con los hallazgos experimentales mencionados anteriormente, es remediado teniendo en cuenta que la inestabilidad electrónica producida por la posición en energía del estado de defecto respecto al nivel de Fermi puede derivar en un arreglo SF como la configuración de mínima energía. Para todas las composiciones estudiadas, la relajación del sistema en esta configuración produce una expansión de la red. En forma complementaria, las características del espectro de energías (la DOS y el valor del *pseudo-gap*) obtenidas con GGA están en mejor acuerdo con las medidas experimentales, comparando con los resultados de GGA + U. Además, recientemente se ha reportado que en películas delgadas de LSMO crecidas sobre SrTiO_3 (STO) bajo presiones parciales de oxígeno bajas se obtuvo un gradiente composicional de Sr. Esto dio lugar a regiones pobres en Sr que mostraron una compresión del parámetro de red perpendicular al plano junto con un comportamiento magnético complejo [169]. Bajo estas condiciones de crecimiento,

podemos esperar la presencia de vacancias de oxígeno en el volumen de la muestra y de acuerdo con nuestras predicciones, la ocupación del estado de defecto enlazante en un entorno químico empobrecido en Sr es favorecida dando lugar a una reducción local del parámetro de red e induciendo la debilitación de las propiedades ferromagnéticas. De este modo, nuestros resultados pueden contribuir a esclarecer la interpretación de las observaciones experimentales en estas estructuras monolíticas, que no encuentran una explicación cuando el estado de defecto está deshabitado.

Si nos focalizamos en los efectos electrónicos de la presencia de vacancias de oxígeno, Dhoot *et. al* ha reportado una transición ferromagnética metálica - aislante que han relacionado a la electromigración de iones móviles de oxígeno al inyectarse electrones en manganitas dopadas por medio de *gating* electrolítico [170]. En este sentido, nosotros encontramos un debilitamiento marcado del mecanismo de doble intercambio sugerido por la reducción substancial de energía requerida para invertir la polarización de un Mn al existir vacancias de oxígeno, con respecto al sistema LSMO prístino. En el límite diluido de vacancias, el estado fundamental permanece siendo ferromagnético, pero cuando la concentración de defectos se incrementa las interacciones de super-intercambio favorecen el arreglo SF sobre el FM. Es esperable a su vez, que bajo una alta concentración de vacancias la interacción entre los niveles de defecto asociados de lugar a una banda dispersiva, incrementando el rango de composiciones de Sr para el cual el estado de defecto atraviese el nivel de Fermi, desestabilizando el acoplamiento ferromagnético. Cálculos previos [168] han mostrado que se produce la apertura de un *bandgap* cuando se modeló una fase antiferromagnética en LSMO en volumen dentro del mismo rango de composiciones estudiados en esta tesis. Todas las consideraciones previas permiten elucidar que una concentración elevada de vacancias de oxígeno sumada a la adición de electrones disponibles para poblar el estado de defecto pueden debilitar las interacciones ferromagnéticas, dando lugar a una fase antiferromagnética y la apertura de un *gap* en la estructura de bandas.

Para concluir este capítulo, dejamos planteada la propuesta de recurrir a técnicas como *gating* electrostático en transistores de efecto de campo [170, 171] para lograr una modulación fina del potencial químico electrónico, cambiando así la ocupación del estado de defecto. En este sentido, nuestros cálculos GGA predicen que la concentración óptima de dopaje de Sr ($x = 1/3$) está incluida en la región donde el nivel de Fermi está cerca del estado de defecto, promoviendo la inestabilidad electrónica que favorece los arreglos con polarización de espín invertida. De esta forma, pequeñas variaciones en el voltaje de la compuerta podrían dar lugar a modificaciones dramáticas en las propiedades electrónicas de las manganitas reducidas y sería una metodología experimental adecuada para validar las predicciones de nuestros cálculos.

Capítulo 5

Superficie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

En este capítulo nos centramos en el estudio de la superficie de las manganitas. Analizar las causas posibles del fenómeno conocido como *dead-layer* (explicado más adelante) Para validar nuestros modelos, verificamos que el espesor de los *slabs* utilizados sea suficiente para recuperar, en capas centrales, los parámetros característicos del volumen de LSMO obtenidos en el capítulo anterior. Por otro lado, describimos la distorsión estructural y la modificación de las bandas electrónicas originadas por la superficie considerando los posibles planos terminales caracterizamos. Como corolario, se discuten las diferencias debido al uso de orbitales flotantes para describir las superficies, tanto en las distorsiones cristalinas como en la estructura electrónica del sistema. La naturaleza polar de los planos 001 (MnO_2 y LaSrO) da lugar a mecanismos de relajación electrónica no presentes en el volumen que son discutidos. Abordamos además el fenómeno de segregación del catión dopante hacia la superficie de la película delgada en función del tipo de plano terminal, fenómeno ampliamente reportado en películas delgadas de óxidos mixtos y que es favorecido en condiciones de operación típicas de las celdas de combustible. Una vez completa esta etapa, el siguiente paso es introducir vacancias de oxígeno en el sistema barriendo los sucesivos planos atómicos de la perovskita, desde la superficie hasta el centro de la estructura. Para todos los casos, se han calculado los sitios y condiciones más favorables para la nucleación de estos defectos y se ha correlacionado su estado de ionización con la DOS del sistema. Teniendo en cuenta los mecanismos de interacción entre vacancias de oxígeno, estudiados en profundidad en el capítulo precedente, intentamos explicar la presencia de iones Mn^{+2} exploramos su correlación con los estados de superficie. Finalmente, se discute la adsorción de oxígeno atómico sobre los planos expuestos de los *slabs* (001).

5.1 Introducción

La reducción del espesor de las películas delgadas de LSMO es crucial para la miniaturización de los dispositivos. Sin embargo, obtener películas ultra-delgadas de LSMO ha resultado un desafío sustancial debido a que las propiedades de las manganitas se ven particularmente deterioradas cuando el espesor de la película es reducido a un pequeño número de celdas unidad [172, 173, 174]. Las películas delgadas de LSMO experimentan

una transición metal-aislante al reducirse drásticamente el espesor. Este valor crítico, en donde las funcionalidades características del volumen se pierden, se denomina usualmente como *dead-layer* (o capa muerta, aunque adoptaremos la expresión en inglés). Es posible distinguir un *dead-layer* relacionado a las propiedades de conducción electrónica y un *dead-layer* asociado a las propiedades magnéticas, en donde LSMO pierde su orden ferromagnético. Normalmente, la transición magnética involucra un espesor menor aún que el espesor crítico eléctrico [175, 173], lo que indica un desacoplamiento entre el ferromagnetismo y la metalicidad. La existencia del *dead-layer* magnético da lugar a espines desordenados en junturas de barrera túnel y obstaculiza la aplicación de LSMO en dispositivos espintrónicos en la nano-escala. También se ha especulado sobre la existencia de un *dead-layer* de películas de mayor espesor, en la superficie o en las interfases de hetero-estructuras [176]. Esta hipótesis ha sido confirmada posteriormente mediante una técnica recientemente desarrollada de reflectividad resonante de rayos-X (RXR, siglas del inglés *resonant X-ray reflectivity*) [177] y con reflectometría de neutrones polarizados (PNR, siglas de *polarized neutron reflectometry*) [178], las cuales son capaces de resolver espacialmente perfiles de magnetización a escalas sub-nanométricas. Un gran número de investigaciones a lo largo de las décadas pasadas han contribuido a desentrañar el importante papel que tienen la deficiencia de oxígeno, la no-estequiometría del catión A, la segregación superficial de Sr y la interdifusión en las propiedades de películas delgadas con espesores del orden de algunas celdas unidad de LSMO; una revisión detallada de la literatura en este sentido, puede encontrarse en la Ref. [179]. Sin embargo, la física subyacente que gobierna el establecimiento del *dead-layer* en LSMO no está completamente comprendida. Mecanismos como una reconstrucción estructural producto de la ruptura de la simetría translacional en la superficie, reconstrucción orbital y transferencia de carga originada en la polaridad inherente del sistema y tensiones mecánicas son algunos de los fenómenos que se interconectan y que debatiremos a continuación.

5.2 Celdas

Un *slab* es un artificio para poder estudiar una superficie cuando existen condiciones periódicas de contorno en la resolución de las ecuaciones que modelizan el sistema. En este caso, la metodología consiste en construir una supercelda que incluya, por un lado, los sucesivos planos atómicos de la manganita y por otro lado, espacio vacío hasta llegar a la altura total definida. Una representación esquemática de la construcción de un *slab* puede verse a la izquierda de la Figura 5.1. En esta tesis, hemos elegido enfocarnos en la superficie (001), fundamentado en cálculos previos y en condiciones experimentales de crecimiento [180, 181]. Se tendrán en cuenta las superficies con planos terminales del tipo MnO_2 y LaSrO , ambas estables a temperatura ambiente como fue reportado por Piskunov *et al.* [182]. Cabe mencionar que en el mismo trabajo por otro lado, se propone que el dopaje con Sr produce una estabilización relativa de la superficie tipo LaSrO y en las temperaturas de operación de las celdas de combustible esta es la única superficie estable.

Como consecuencia de la construcción de la supercelda, resultan dos superficies enfrentadas con un espacio vacío entre ellas. Se ha realizado un estudio de convergencia

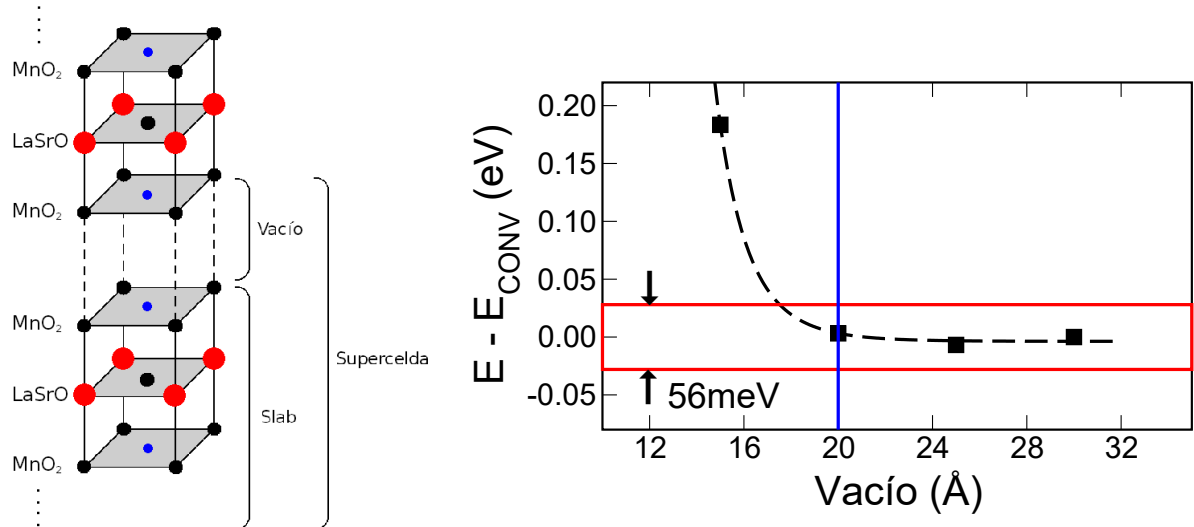


Figura 5.1: *Ilustración esquemática de la modelización de una superficie e interacción entre imágenes periódicas. Izquierda: La supercelda se compone de slab propiamente dicho y de una capa de vacío. La imagen se repetirá periódicamente en las tres direcciones. Las esferas rojas representan átomos del sitio A (La y Sr), las esferas azules átomos de Mn y las negras los O. Derecha: Convergencia de la energía del sistema en función del vacío entre slabs.*

de la distancia mínima necesaria para asegurar que no existe interacción alguna, sea por el solapamiento de las funciones de onda evanescentes de la superficie o interacciones de Coulomb de largo alcance, entre las mismas (ver Fig.5.1). En los códigos con bases localizadas como SIESTA, el incremento del vacío no implica un mayor tiempo de cálculo pero si consume recursos de memoria, por lo tanto debemos adoptar una solución de compromiso. El vacío adoptado es de 20 Å y se indica con una línea vertical azul en la Fig.5.1.

En función de la estructura cristalina y el plano cristalográfico definido al clivar la estructura de volumen, un *slab* puede ser simétrico (ambos planos terminales con la misma estequiometría), o asimétrico, es decir que los planos terminales no son equivalentes. En relación a los *slabs* asimétricos debe tenerse especial recaudo porque, si las superficies son polares, puede darse lugar a un dipolo que se establece en el vacío y que debe ser compensado para cumplimentar las condiciones periódicas de contorno [183]. En nuestro caso, se ha modelado la superficie (001) de LSMO mediante *slabs* pseudocúbicos simétricos no estequiométricos con planos terminales MnO_2 y LaSrO . El *slab* con terminación superficial MnO_2 tienen 6 capas MnO_2 y 5 capas LaSrO , con una estequiometría total $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. El *slab* con terminación superficial LaSrO tiene 6 capas MnO_2 y 7 capas LaSrO (dos planos LaSrO extra), lo que da una fórmula química $\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$. Adicionalmente, se construyeron *slabs* de mayor espesor con planos terminales MnO_2 (10 planos MnO_2 y 9 planos LaSrO) y una estequiometría $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ por un lado, y con planos terminales tipo LaSrO (10 planos MnO_2 y 11 planos LaSrO) correspondientes a una estequiometría $\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$ por otro lado. Finalmente, hemos construido un *slab* delgado (6 celdas unidad) y otro más grueso (9 celdas unidad), ambos asimétricos y

estequiométricos con superficie tipo (001) que presentan ambos planos terminales MnO_2 y LaSrO con una composición química $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. El conjunto de *slabs* construidos se sitúa próximo a la denominada LSMO con dopaje óptimo ($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$), la cual presenta las características más deseables para la aplicaciones en dispositivos. El dopaje con Sr fue introducido por sustitución directa de átomos de La por átomos de Sr. En los *slabs* de menor espesor, la segregación superficial de Sr fue simulada mediante una redistribución de los cationes en el sitio A, manteniendo fijo el dopaje global del sistema. Esto da lugar a tres variantes: (i) caso homogéneo, $x_S = 0.25$; (ii) superficie enriquecida en Sr, $x_S = 0.5$; y (iii) superficie empobrecida en Sr, $x_S = 0.0$; donde x_S indica la composición local de Sr en el plano más superficial de LaSrO . Los *slabs* se construyeron a partir de una supercelda 2×2 veces la celda unidad pseudocúbica en las direcciones a y b , conmensurable con las distorsiones de los octaedros de oxígeno [117]. Adoptamos un parámetro de red pseudo-cúbico $a_{\text{PC}} = b_{\text{PC}} = 3.89 \text{ \AA}$, calculado por Vailionis *et al.* [184] a partir de las constantes de red romboédrica de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ reportadas en la Ref. [185]. El mismo se mantiene constante durante la optimización geométrica. Debemos mencionar que la superficie induce la ruptura de la simetría romboédrica, particularmente del eje de triple simetría de la fase estructural $R\bar{3}c$, reduciéndose al grupo espacial $Pnma$.

En la Tabla 5.1 se enumeran los *slabs* empleados en las simulaciones, consignando tipo, plano terminal, número de átomos, composición, etc. Los detalles de la metodología de cálculo han sido revisados en la Sección 4.2. Nuevamente hemos realizado un estudio de convergencia de los parámetros más relevantes, a saber la densidad de puntos k dentro de la implementación de Monkhorst-Pack ($N \times N \times 1$) y el valor de corte o *cutoff* en energía para las integraciones numéricas en el espacio real. En la Fig 5.2 se presenta el estudio de convergencia y se resaltan los valores utilizados en todos los cálculos subsiguientes. Es notable la convergencia más acelerada en el mallado de puntos k con respecto a los cálculos de volumen, posiblemente debido a que se reduce la dimensionalidad del sistema.

Tipo	Plano terminal	Átomos	Estequiometría	# planos MnO_2
Simétrico	MnO_2	112	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	6
Simétrico	LaSrO	128	$\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$	6
Asimétrico	$\text{MnO}_2/\text{LaSrO}$	120	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	6
Simétrico	MnO_2	192	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	10
Simétrico	LaSrO	208	$\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$	10
Asimétrico	$\text{MnO}_2/\text{LaSrO}$	188	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	9

Tabla 5.1: Descripción general de los *slabs* utilizados en las simulaciones. Se detalla el tipo (Simétrico o Asimétrico), el plano terminal, el número de átomos y el dopaje de Sr en cada caso.

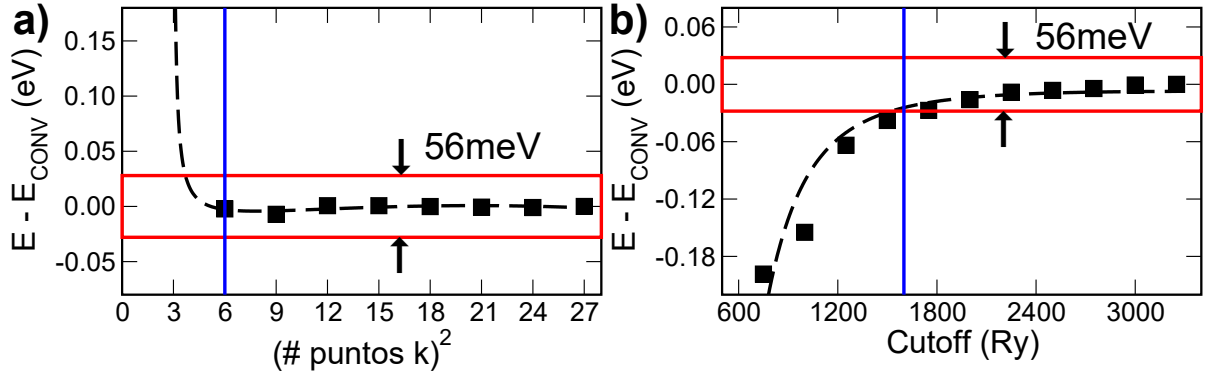


Figura 5.2: *Convergencia de los parámetros de cálculo en SIESTA. a) Variación de la energía del sistema (eV) en función del número de puntos k según Monkhorst-Pack [109]. b) Variación de la energía del sistema (eV) en función del mallado en el espacio real (Ry). La línea vertical azul indica los valores adoptados en cada caso.*

Posteriormente a la relajación completa de las coordenadas atómicas, se llevó a cabo un análisis estructural basado en tres parámetros geométricos fundamentales de la estructura perovskita, a saber, la inclinación de los octaedros de oxígeno (β), el *buckling* de los cationes Mn (Δ Mn) y el ángulo de enlace Mn-O-Mn (γ). El ángulo de inclinación es medido con respecto a un vector normal a la superficie $\vec{n} = [001]$, el *buckling* se determina a partir de la distancia entre el catión Mn y un plano basal promedio de oxígenos (esta distancia no se encuentra exactamente sobre el eje c debido al pequeño ángulo de inclinación de los octaedros) y finalmente, para evaluar el ángulo de enlace, se consideran dos octaedros con un vértice común en la dirección c .

5.3 Análisis estructural

Los siguientes gráficos muestran la variación de los descriptores geométricos a lo largo del espesor de los *slabs* para ambos planos terminales, MnO_2 y LaSrO respectivamente. El panel a) de la Fig. 5.3 corresponde a los valores para el *slab* más delgado (6L) y para el mayor espesor (10L), ambos con terminación MnO_2 . El valor característico correspondiente al volumen, con su dispersión, se incluye en cada panel para su comparación. Los planos MnO_2 están numerados con enteros, por lo tanto los planos LaSrO corresponderían a fracciones. La supercelda 2×2 pseudocúbica permite definir cuatro octaedros por plano, sin embargo la escala de los gráficos no permite resolver los datos individuales en algunos planos y en otros encontramos resultados de a pares, posiblemente resultado de la inequivalencia de los octaedros por la sustitución directa de cationes Sr por La. Como tendencia general, puede verse que existe una reducción de la inclinación de los octaedros y un incremento del ángulo de enlace Mn-O-Mn en los planos más superficiales, revelando que el grado de libertad adicional debido a la existencia de la superficie da lugar a una modificación en el patrón de distorsión $a^-a^-a^-$ en el volumen. Los valores del ángulo de inclinación de los octaedros en direcciones contenidas en el plano ($[100]$ y $[010]$) no se muestran en la figura, por simplicidad, sin embargo para los octaedros más

superficiales se encuentran en el rango $0^\circ < \beta < 2^\circ$. Aunque un análisis riguroso contemplando los grupos de simetría es necesario, podemos apreciar cualitativamente que la superficie tiende a presentar un patrón de distorsión $a^0a^0a^0$. Adicionalmente, se verifica un *buckling* de los iones Mn hacia fuera de la superficie, de mayor importancia en planos distanciados del centro del *slab*, donde alcanza valores de aproximadamente 0.1 Å. El *buckling* de los átomos de Mn se propaga hacia las capas interiores, dando lugar a un descentrado también presente en materiales ferro-eléctricos aislantes con estructura perovskita y a variaciones significantes de la distancia de enlace Mn-O a lo largo de la dirección *c*, como se observa en el panel d) de la misma figura. Cabe recordar que LSMO en cambio es metálico y no presenta características ferro-eléctricas. El efecto de *buckling* ha sido descrito en la literatura como una inestabilidad polar ferro-elástica [117, 186], y se ha hecho una estimación mínima del parámetro de orden relacionado a su decaimiento en planos internos. Nuestros resultados están en acuerdo con la Ref. [117] y mediante el *slab* de mayor espesor podemos determinar una cota más exacta. Como puede verse en la Fig. 5.3, el decaimiento del *buckling* se alcanza en el cuarto plano MnO_2 desde la superficie y la longitud, medida en la estructura relajada, es del orden de ~ 11.6 Å. No es posible por otro lado, determinar en forma exacta el parámetro del decaimiento de la inclinación de los octaedros hasta valores característicos de volumen porque la restricción de la simetría enmascara el comportamiento en las capas internas. Sí podemos concluir que será mayor que para el *buckling* y una cota mínima es ~ 15.4 Å. El *slab* más grueso 10L evidencia una transición suave entre el comportamiento de volumen y superficial, sin embargo en el *slab* 6L los valores característicos de distorsión en la superficie son descritos con muy buen acuerdo y los tres planos consecutivos MnO_2 (considerando una mitad del *slab* simétrico) representan la superficie, la sub-superficie y el volumen. Es presumible que la relajación de planos opuestos e idénticos en los *slabs* simétricos contribuya a obtener una estructura de volumen en las capas central del mismo como resultado de las restricciones de simetría. Teniendo en cuenta lo discutido y el costo computacional reducido del *slab* más pequeño, éste será usado para las exploraciones subsecuentes. El *slab* con terminación LaSrO (panel b) de la Fig. 5.3 también se caracteriza por una reducción del ángulo de inclinación y un incremento del ángulo de enlace hacia la superficie, pero notoriamente más atenuado y por ende conservando valores típicos de las distorsiones en volumen de este sistema. Sin embargo, la tendencia del *buckling* de los manganesos es claramente opuesta al ser la terminación del tipo LaSrO y los iones Mn son desplazados hacia el centro de la estructura. En los planos más internos de ambos *slabs* se recuperan los valores de las distorsiones usuales en el volumen de LSMO, y la estructura electrónica también comparte las mismas características.

La descripción adecuada de estados electrónicos superficiales en los códigos que emplean un conjunto de bases de orbitales localizados como SIESTA requiere de alguna metodología para capturar el decaimiento exponencial de las funciones de onda en el vacío, particularmente de los orbitales 3d del Mn con direccionalidad perpendicular a la superficie. Una serie de estrategias fueron revisadas en la literatura [187] y elegimos usar una capa de átomos *ghost* sobre la superficie, en el caso de *slabs* con planos terminales tipo MnO_2 , debido al reducido costo computacional y precisión equivalente con respecto a otras opciones (como por ejemplo incrementar el radio de corte o incluir orbitales difusos en los átomos de la superficie). Como puede verse en el panel c) de la Fig. 5.3, hay

una mejora en la descripción estructural graficada para el *slab* de menor espesor (6L), particularmente la inclinación de los octaedros se reduce y concuerda perfectamente con los valores en la superficie del *slab* más grueso (10L) y con la referencia de valores en el volumen (para los planos centrales). El *buckling* de los iones Mn en la superficie aumenta notablemente, alcanzando $\sim 2 \text{ \AA}$ (prácticamente se duplica el valor obtenido sin considerar el plano adicional de átomos *ghost*). Esto indica una íntima relación entre el *buckling* de los iones Mn y el orbital $d_{z^2-r^2}$ que direccionalmente apunta en forma perpendicular a la superficie. Más adelante, se discuten los efectos del *buckling* en la hibridización de orbitales, considerando que ha sido propuesto en la bibliografía como uno de los mecanismos relacionados al establecimiento del *dead-layer* en películas delgadas de LSMO.

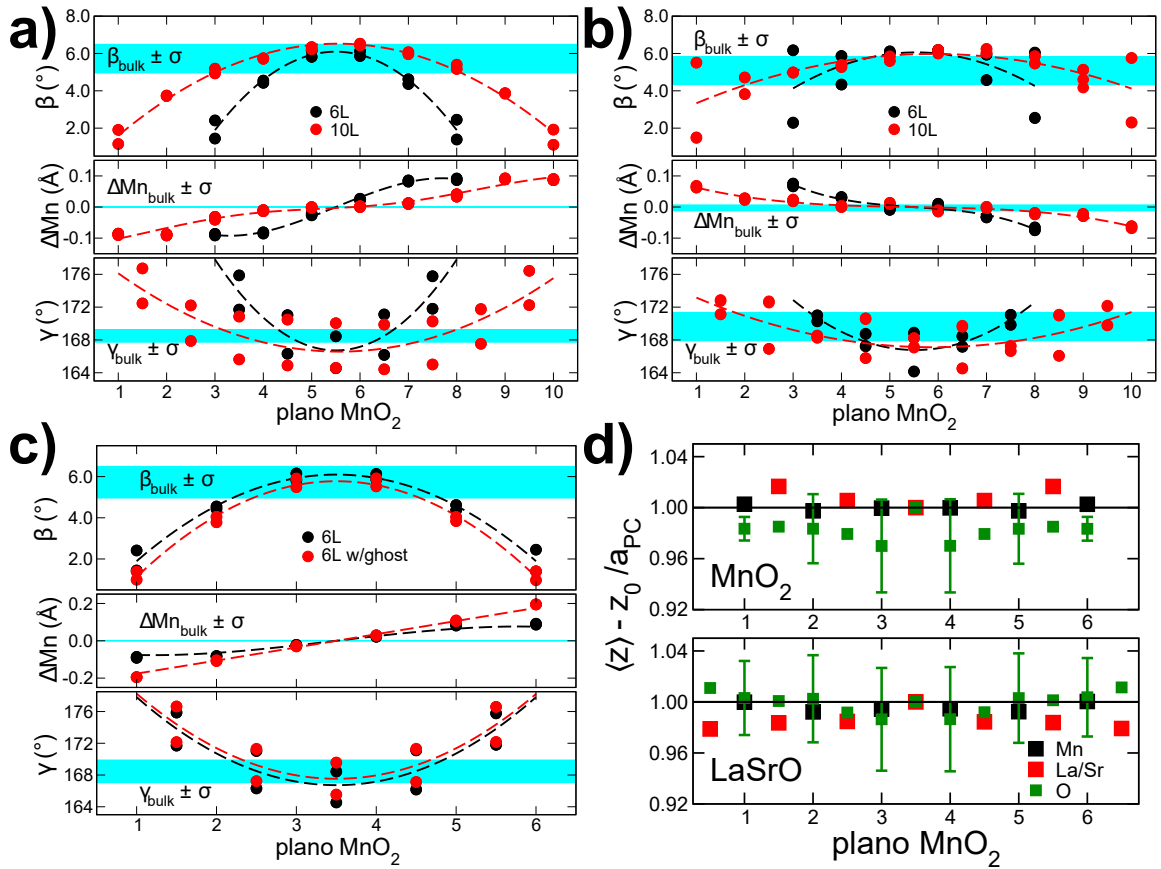


Figura 5.3: Ángulo de inclinación (β) con respecto a la dirección perpendicular a la superficie, *buckling* de los átomos de Mn (ΔMn) con respecto a un plano medio de oxígenos, ángulo de enlace (γ) entre octaedros consecutivos en la dirección c y distorsión tetragonal, valuados en cada plano del *slab*. a-b) valores para el *slab* con plano terminal MnO_2 y LaSrO. c) Comparación de los descriptores estructurales al adicionar una capa extra de átomos *ghost* sobre el plano terminal MnO_2 . d) Coordenada media de cada especie atómica relativa al parámetro de red pseudo-cúbico en el plano ab . Los valores de referencia de volumen se muestran mediante las áreas sombreadas en celeste.

En la Tabla 5.2 se reporta el valor de la energía superficial (E_{sup}) en meV/Å calculada empleando la Ecuación (5.1):

$$E_{\text{sup}} = \frac{E_{\text{slab}} - n \times E_{\text{bulk}} \pm \Delta S r_{\text{La}}}{2 \times A_{\text{slab}}} \quad (5.1)$$

donde E_{slab} es la energía total DFT del *slab*, E_{bulk} es la energía de un cálculo de referencia de volumen, n el número de veces que dicho volumen está contenido en el *slab*, A_{slab} el área superficial del mismo y $\Delta S r_{\text{La}}$ un factor de corrección necesario en el caso de que la composición de volumen y del *slab* difieran. Por construcción, este valor permitiría estimar la energía promedio necesaria para crear dos superficies (un plano MnO_2 y otro LaSrO) con índices de Miller (001). Un modo posible de cuantificar la tendencia del Sr a segregar hacia la superficie, es calcular la misma energía superficial teniendo en cuenta una distribución diferente de los cationes Sr a través del espesor del *slab*. En la Tabla 5.2 incluimos los valores de E_{sup} con la superficie enriquecida y empobrecida en Sr ($x_s = 0.5$ y 0.0, respectivamente) y para ambos tipos de plano terminal. Los resultados muestran que la segregación superficial de Sr está favorecida si el plano terminal es del tipo LaSrO , mientras que en el caso de la terminación MnO_2 es menos favorable energéticamente y la configuración más estable es tener una región superficial empobrecida en estroncio.

$E_{\text{sup}} (\text{meV}/\text{\AA}^2)$	$x_s = 0.25$	$x_s = 0.5$	$x_s = 0.0$
MnO_2	107	111	103
LaSrO		96	121

Tabla 5.2: *Energía superficial (E_{sup}) calculada en el slab (001) para los diferentes casos de segregación hacia la superficie, o hacia el volumen, de la especie Sr.*

De manera equivalente, podemos expresar la energía de segregación por catión Sr como la diferencia de energía total DFT del *slab* considerando la distribución homogénea del dopante y la distribución en donde el Sr ha segregado desde una posición en el plano central del *slab* a un plano superficial del mismo. Como se han utilizado *slabs* simétricos debe incorporarse un factor 1/2 en el cómputo. En el *slab* con plano terminal LaSrO encontramos que la segregación de Sr tiene una energía asociada de -1.75 eV por catión, mientras que en el caso de la terminación MnO_2 , su valor es 0.43 eV (por nuestra definición, un valor negativo indica que se favorece encontrar el Sr en la superficie). Otra estrategia ha sido propuesta en la literatura para calcular la energía de segregación de impurezas magnéticas [188] y aplicada para estimar la energía de segregación de Sr en LSMO [189, 141]. No hemos seguido esta estrategia porque implica la construcción de *slabs* con diferentes dopajes de Sr y además, consideramos que debe ser evaluada la posibilidad de aplicarse en este sistema siendo que presenta un complejo diagrama de fases como función de la cantidad de Sr sustitucional.

Es intrigante este resultado opuesto dependiendo del tipo de plano terminal, dado que la segregación de Sr hacia la superficie ha sido reportada consistentemente en una serie de estudios experimentales previos [190, 191, 192]. Sin embargo, nuestros cálculos simplifican mucho un fenómeno complejo que continúa en debate. Puntualmente, Herger *et*

al. [190] verifica segregación de Sr superficial mediante difracción de rayos-X y el análisis de los parámetros de ocupación en películas delgadas de LSMO crecidas sobre STO (001), mostrando una transición gradual que abarca ~ 3 celdas unidad desde la interfase hasta alcanzar la composición de equilibrio del volumen y un cambio más abrupto en la superficie que involucra únicamente el plano más superficial MnO_2 de la película delgada. Su explicación de la segregación como un fenómeno intrínseco del crecimiento involucra un modelo estadístico simple de un sistema multi-componente para determinar la energía libre total y es la competencia entre la minimización de los términos correspondientes a la energía libre de los componentes individuales y la maximización de la entropía lo que promueve la segregación. Esta contribución no es tenida en cuenta en nuestro modelo y podría ser determinante en definir la configuración más estable. En la Ref. [191] por otro lado, se sugiere que la segregación de estroncio hacia la superficie da lugar a una reconstrucción que abarca los dos primeros planos (superficial y sub-superficial), formándose una fase de Ruddlesden-Popper $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_2\text{MnO}_4$ (estructura del compuesto K_2NiF_4). La posibilidad de una reconstrucción superficial no ha sido contemplada en esta tesis y puede explicar las discrepancias encontradas. Finalmente, Bertacco *et al.* [192] encuentran un buen acuerdo entre datos de XPS evaluados a distintos ángulos y la presencia de una fase SrO en la superficie de LSMO/STO (001), pero contemplando condiciones altamente oxidantes durante el crecimiento de la muestra.

Con un enfoque teórico, un estudio basado en termodinámica de primeros principios [193], muestra la tendencia a la segregación superficial en un amplio rango de condiciones de p_{O_2} - T , sin embargo considera únicamente un *slab* con plano terminal LaSrO debido a que el dopaje de Sr favorece la estabilización de este tipo de terminación en las condiciones típicas de operación de las SOFC. De igual manera, las Ref. [182] y [189] reportan solamente cálculos de primeros principios en *slabs* con terminación LaSrO. Nuestros resultados coinciden cualitativamente con estas predicciones, debido al criterio disímil en la definición de la energía de segregación, y vale la pena remarcar que estos trabajos relacionan la predisposición a la segregación con el tamaño de la especie catiónica [194]. Una importante contribución elástica en la entalpía de segregación puede explicar el resultado contradictorio en la superficie MnO_2 , debido a que hemos visto que al incrementar la cantidad de dopante Sr el volumen de LSMO disminuye (ver Fig. 4.3) y el factor de tolerancia t se acerca a la unidad (simetría cúbica), acompañado por una disminución de la distancia de enlace Mn - O. Esta tendencia del sistema se ve impedida por la restricción del parámetro de red en el plano *ab* al valor del sustrato elegido en nuestro modelo (parámetro de red ortorrómbico de LSMO). Por lo tanto, vemos razonable llevar a cabo un estudio del fenómeno de segregación con tensiones de estiramiento o compresión impuestas sobre el sistema, pero que está fuera del alcance de esta tesis. Un último fenómeno que es importante mencionar es la presencia de vacancias de oxígeno, que como discutiremos más adelante son más estables en una superficie MnO_2 rica en Sr, como un mecanismo para promover la segregación de la especie a la superficie y la posibilidad de la existencia de defectos anti-sitio en donde un Sr sustituye a un Mn en la posición B de la estructura perovskita (Sr_{Mn}), como ha sido propuesto en otros compuestos tipo ABO_3 [195, 196].

5.4 Estructura electrónica

En este apartado estudiamos las propiedades electrónicas del sistema pristino en presencia de un defecto extendido como la superficie (que rompe la simetría traslacional del volumen) y en el cual se observa que la dimensionalidad reducida del sistema no destruye su comportamiento medio-metálico. En la Fig. 5.4 se presenta la PDOS proyectada en los orbitales 3d de los manganesos de la superficie y el centro de los *slabs* con planos terminales MnO_2 y LaSrO . No existe ninguna diferencia apreciable en el espectro de energía comparando la superficie del *slab* más fino (6L) y el de mayor espesor (10L), lo que refuerza la convergencia del primero. Es evidente, a partir de observar un átomo de Mn superficial en el *slab* con plano terminal MnO_2 (panel a), la ruptura de la simetría debida al oxígeno ausente que levanta la degeneración dentro de los sub-niveles t_{2g} y e_g . El entorno alrededor del Mn transforma de una simetría octaédrica (grupo puntual de simetría O_h) a una simetría piramidal cuadrada (C_{4v}) y el campo cristalino que define la separación de los orbitales 3d se modifica como se esquematiza en el lado derecho de la Fig. 5.4. La degeneración remanente entre los orbitales d_{yz} y d_{zx} se reproduce claramente en los resultados, y se aprecia una distribución más ancha en energía en un rango aproximado entre -2 y 0 eV (con respecto al nivel de Fermi). El incremento en la dispersión de estos niveles es posiblemente el resultado de la reducción del ángulo de inclinación de los octaedros más superficiales y la disminución de la distancia Mn-O, de acuerdo a la relación empírica $W \propto \cos \omega / d_{\text{Mn-O}}^{3.5}$, donde $\omega = (\pi - \gamma) / 2$ [197]. En forma adicional, el *buckling* de los iones Mn por encima del plano superficial MnO_2 potenciaría una hibridización no nula con los orbitales p_x y p_y del O, teniendo en cuenta argumentos de simetría. Los esquemas pictóricos i) y ii) de la Fig. 5.4 muestran el solapamiento entre los orbitales p_x del O y d_{zx} del Mn al no existir desplazamiento entre ambos y cuando sí existe, respectivamente. El mismo desplazamiento de los átomos de Mn modifica las posiciones teóricas de los sub-niveles, desplazando al orbital d_{xy} hacia energías más positivas ~ 1 eV, con respecto al volumen. El campo cristalino establecido desplaza el nivel $d_{x^2-y^2}$ hacia energías crecientes, apreciable en la PDOS y que se contrasta con la despoblación del estado (ver el análisis de las poblaciones de Mulliken en la Tabla 5.3). La densidad electrónica es transferida al orbital $d_{z^2-r^2}$, cuya ubicación en el espectro de energías se desplaza hacia valores más negativos (incluso a energías más bajas que el orbital d_{xy} , el cual en una geometría piramidal cuadrada regular es más estable). En consecuencia, el resultado se corresponde cualitativamente con un campo cristalino dado por un plano cuadrado con simetría puntual C_{4h} , producto del mayor *buckling* al emplear la capa adicional de átomos *ghost*, que elonga el enlace Mn-O en la dirección perpendicular al plano (~ 0.11 Å como se indica en la Fig. 5.3). Por lo tanto, en los *slabs* con terminación MnO_2 encontramos que tiene lugar una reconstrucción orbital motivada por la ruptura de la simetría que impone la superficie y conlleva a una ocupación preferencial del orbital $d_{z^2-r^2}$ con respecto al $d_{x^2-y^2}$, contrariamente a la distribución por partes iguales que ocurre en el volumen.

Los paneles c) y e) ilustran la PDOS de un Mn superficial en los casos empobrecido y enriquecido con Sr, respectivamente. Podemos identificar ligeras variaciones en el espectro energético de los sub-niveles t_{2g} , particularmente un corrimiento hacia menores (mayores) energías para la superficie pobre (rica) en estroncio. En el panel g) se muestra la estructura

electrónica de un átomo de Mn ubicado en el centro del *slab*, la cual está en completo acuerdo con los cálculos en volumen, que recupera un estado de mayor simetría.

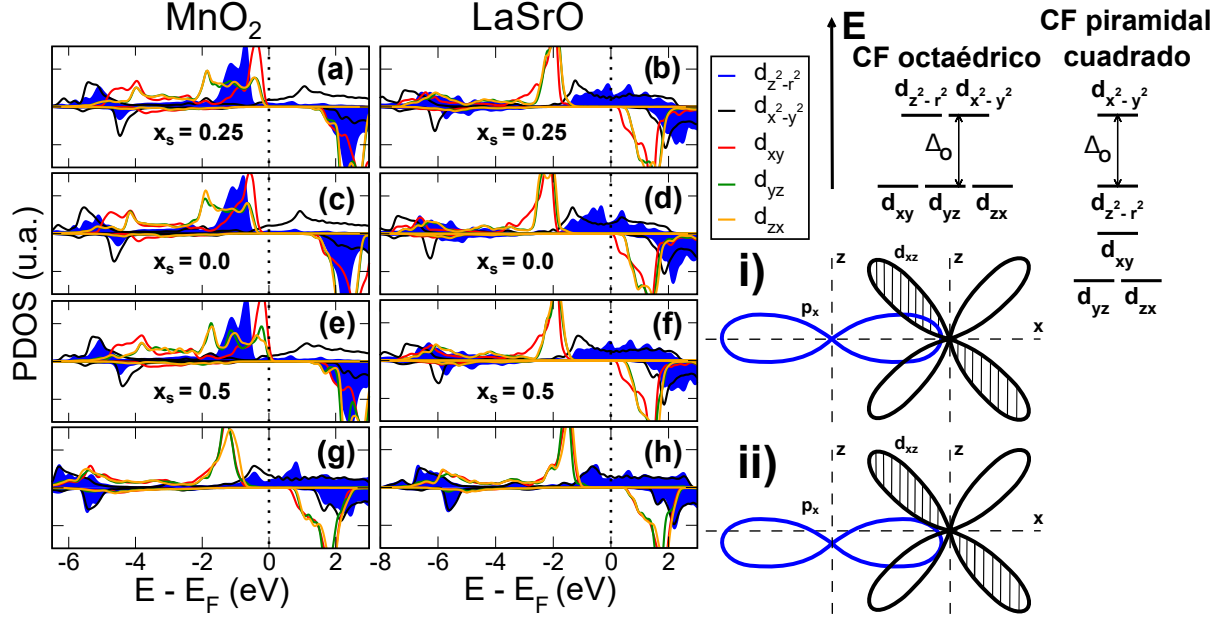


Figura 5.4: PDOS de los orbitales 3d del Mn en LSMO pristino. Los paneles a-f) corresponden a átomos de Mn superficiales de los slabs MnO_2 y LaSrO , para las diferentes concentraciones locales de Sr. Los paneles g-h) muestran la PDOS de átomos de Mn en el centro de cada slab. La energía de Fermi coincide con el cero de la escala (línea negra punteada). A la derecha: Posición relativa en energía de los niveles 3d en un entorno de ligandos que define un campo cristalino piramidal cuadrado y octaédrico. Solapamiento sin (i) y con (ii) buckling del orbital p_x del O y d_{zx} del Mn.

Para estudiar el sistema en forma integral, en la Fig. 5.5 se presenta la DOS de los átomos de Mn y O proyectada por plano en los diferentes *slabs* estudiados, junto con el potencial electrostático macroscópico y promediado por plano [198]. En el *slab* asimétrico (panel extremo izquierdo) se ve claramente un campo eléctrico establecido que es sólo parcialmente apantallado mediante transferencia de carga. En la región del vacío se logra una pendiente plana gracias a la aplicación de una corrección dipolar [199]. La DOS proyectada por planos consecutivos indica que existe deflexión de las bandas electrónicas opuesta en las caras LaSrO y MnO_2 , resultando en la transferencia de carga que contrarresta el campo eléctrico [200]. Nominalmente, los planos MnO_2 tienen una carga neta negativa de $-0.7 e^-$, mientras que los planos LaSrO están cargados positivamente con $+0.7 e^-$ para la estequiometría de Sr $x=0.3$. Es posible plantear un paralelismo con los mecanismos de compensación explicados por la catástrofe polar, existente por ejemplo en la interfaz entre $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (aislantes diamagnéticos polar y no polar, respectivamente) [201, 202], recordando que LSMO es metálico. Sin embargo, es un mal metal y el apantallamiento parcial se debe a la cantidad limitada de electrones de conducción disponibles, que en LSMO son los que ocupan estados e_g en el canal de espín mayoritario. Una transferencia extra de carga introduciría huecos en los estados t_{2g} con espín *up* (o electrones en los

		MnO ₂		LaSrO		LSMO	
		n_{at}	m_{at}	n_{at}	m_{at}	n_{at}	m_{at}
Mn		1.72	3.75	1.67	3.68	1.70	3.49
O		-1.02	0.01	-1.21	0.02	-1.16	0.02
La		2.02	0.05	1.92	0.03	2.08	0.05
Sr		1.16	0.02	1.16	0.02	1.16	0.02
		$n^{\uparrow}$	$n^{\downarrow}$	$n^{\uparrow}$	$n^{\downarrow}$	$n^{\uparrow}$	$n^{\downarrow}$
Mn	d _{<i>z</i>²-<i>r</i>²}	0.86	0.11	0.68	0.22	0.63	0.22
	d _{<i>x</i>²-<i>y</i>²}	0.49	0.24	0.68	0.20	0.64	0.22
	d _{<i>xy</i>}	0.99	0.11	0.98	0.08	0.98	0.10
	d _{<i>yz</i>}	0.98	0.08	0.98	0.09	0.98	0.10
	d _{<i>zx</i>}	0.98	0.07	0.98	0.09	0.98	0.10

Tabla 5.3: *Parte superior: Análisis de las poblaciones de Mulliken en slab pristino asimétrico ($x = 0.33$). Se reporta la carga total ($n_{\text{at}} = n^\uparrow + n^\downarrow$) y el momento magnético ($m_{\text{at}} = n^\uparrow - n^\downarrow$) de cada especie química en el plano terminal MnO_2 y LaSrO del mismo slab. La última columna corresponde a un cálculo de referencia de volumen con la misma composición. Parte inferior: Número de electrones up ($n^\uparrow$) y down ($n^\downarrow$) en cada subnivel 3d de un átomo de Mn.*

estados t_{2g} down), ubicando el nivel de Fermi sobre una banda fuertemente localizada y con mucha densidad espectral. Esta situación posiblemente sea un estado meta-estable de mayor energía. El corrimiento rígido de los niveles de energía en que se traduce la transferencia de carga puede entenderse como un dopaje ficticio que ocurre en los planos más superficiales, por lo tanto, la cara LaSrO adquiere un dopaje con electrones y la cara MnO_2 , un dopaje con huecos. En los *slabs* simétricos no-estequiométricos (panel central y derecho), la simetría impuesta anula el campo eléctrico interno promedio y en la región de vacío no se establece ningún campo eléctrico (por lo tanto, no es necesario aplicar la corrección dipolar en estos cálculos). Sin embargo, la transferencia de carga se establece en forma independiente.

Por otro lado, el análisis detallado de las poblaciones de Mulliken y las PDOS proyectadas en los sub-niveles 3d de los átomos de Mn superficiales anterior muestra una reconstrucción orbital en la cara con plano terminal MnO_2 , con ocupación preferencial del nivel $d_{z^2-r^2}$ respecto al $d_{x^2-y^2}$ como fue discutido previamente. Los átomos de Mn en la superficie LaSrO por el contrario, no exhiben dicha reconstrucción orbital, sino un incremento

en la ocupación igualitario en ambos orbitales debido al corrimiento rígido de las bandas electrónicas. En consecuencia, es esperable que el fuerte acoplamiento ferromagnético producto del doble intercambio entre átomos de Mn mediados por O se vea drásticamente suprimido en la superficie del *slab* con plano terminal MnO_2 y que las interacciones de super-intercambio o intercambio directo se vuelvan significativas. En la Tabla 5.4 se presenta la diferencia de energía total entre un arreglo ferromagnético (FM) de todos los átomos de Mn del *slab* y una configuración en donde la polarización de espín de un átomo de Mn en la superficie (sub-superficie) ha sido invertida a la cual denominamos SF, en el caso de la terminación MnO_2 (LaSrO).

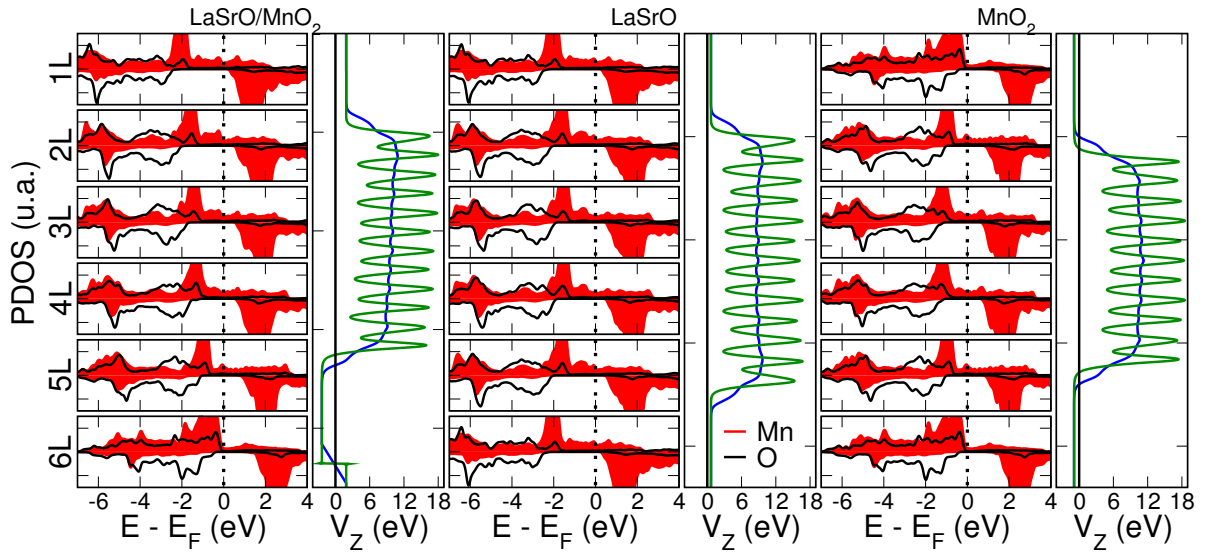


Figura 5.5: *DOS proyectada plano por plano de los niveles 3d del Mn y 2p del O a través del espesor del slab (desde la capa 1 a la 6) junto al potencial electrostático promediado por planos y macroscópico en función de la profundidad. El panel de la izquierda corresponde al slab asimétrico de 6 capas, el panel central al slab simétrico de 6 capas con plano terminal LaSrO y el panel derecho también a la construcción simétrica con terminación MO_2 . La energía de Fermi corresponde a 0 eV (línea negra punteada).*

	MnO_2			LaSrO	LSMO
	$x_s = 0.0$	$x_s = 0.25$	$x_s = 0.5$		
$\Delta E = E_{\text{SF}} - E_{\text{FM}}$ (eV)	0.12	0.08	0.05	0.6	0.48

Tabla 5.4: *Diferencia de energía total (ΔE) entre la configuración FM y SF de átomos de Mn en la superficie pristine del slab. Se incluyen los casos Sr-empobrecido ($x_s = 0.0$) y Sr-enriquecido ($x_s = 0.5$) para el slab con terminación MnO_2 . El resultado identificado con LSMO es un cálculo de volumen de referencia.*

Podemos observar una reducción, de un orden de magnitud prácticamente, en el costo de invertir el momento magnético de un Mn superficial como consecuencia de la reconstrucción orbital en la terminación MnO_2 . En forma complementaria, el efecto de la segregación superficial del dopante es evidente en los resultados con la superficie empobrecida ($x_s = 0.0$) y enriquecida en ($x_s = 0.5$) Sr, en acuerdo con los resultados de LSMO en volumen. Contrariamente, si el plano final es del tipo LaSrO la configuración SF tiene una energía 0.6 eV mayor que la FM, incluso mayor que la referencia del cálculo de volumen (notado como LSMO en la Tabla) con un dopaje nominal similar. Estos resultados sugieren una correlación significativa entre la reconstrucción orbital promovida por la ruptura de la simetría que produce la superficie y la transición magnética ($\text{FM} \rightarrow \text{PM}$) reportada en películas delgadas con un espesor menor a la *dead-layer*, representando un modelo libre de defectos cristalinos. La segregación de Sr hacia la superficie es otro factor que favorece configuraciones desordenadas de los momentos magnéticos, aunque su efecto es de segundo orden.

A continuación, se evaluará la influencia de las vacancias de oxígeno en las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema, evaluando en primer lugar su estabilidad en función de la profundidad del *slab* a la que son creadas. Cabe mencionar que, si tenemos en cuenta que el dopaje global de los *slabs* corresponde a la región intermedia de composiciones, es posible predecir que en el *slab* con plano terminal MnO_2 el estado de defecto (canal minoritario) caracterizado en el volumen de LSMO estará desocupado y por encima de la energía de Fermi. En forma opuesta, en el *slab* con terminación LaSrO el estado de defecto se encontrará ocupado y desplazado de las cercanías del nivel de Fermi. Por lo tanto, la inestabilidad electrónica que favorece la configuración magnética invertida de la dupla de Mn primeros vecinos del sitio vacante encontrada en el volumen no es esperable que se produzca en la superficie de LSMO, considerando una distribución homogénea de los cationes Sr.

5.5 Vacancias en el *slab*

Los cálculos con el código SIESTA, el cual está construido empleando una base de orbitales localizados para expandir los auto-estados de Kohn-Sham, requieren el empleo de una metodología adicional para describir los estados electrónicos que podrían estar localizados en el espacio real dentro de una esfera de coordinación con centro en el sitio vacante y en esta tesis se ha elegido la estrategia de emplear átomos *ghost* como fue descrito en detalle en capítulos anteriores, replicando la base optimizada del oxígeno. Los cálculos en el volumen de LSMO con vacancias de oxígeno dentro de un rango extendido de dopajes ($0.2 < x < 0.5$) muestran que es imperativo tener este átomo *ghost* para reproducir correctamente la estructura electrónica y la posición en energía del estado de defecto asociado a la vacancia de oxígeno. Más aún, nuestros cálculos indican que dentro de la aproximación GGA existe un rango de dopaje intermedio ($0.333 < x < 0.375$) en el cual el estado de defecto se sitúa en las inmediaciones del nivel de Fermi, dentro del *pseudo-gap* del canal de espín *down*. En estas condiciones, el costo de energía necesario para invertir el momento magnético de uno de los átomos de Mn primer vecino de la vacancia se reduce marcadamente en relación al sistema pristino. En última instancia,

cuando la concentración de defectos se incrementa, un arreglo local anti-ferromagnético de los átomos de Mn (o incluso ondas de densidad de espín si existe un ordenamiento preferencial de las vacantes) resultan casi degenerados con el estado fundamental del sistema. Dentro de esta ventana acotada de composiciones, también hemos mostrado como un entorno local enriquecido (empobrecido) de Sr alrededor del sitio vacante conduce a la desocupación (ocupación) del estado de defecto. Los *slabs* han sido construidos dentro del rango de composición intermedia, que notablemente abarca al denominado LSMO con dopaje óptimo para dispositivos, y por lo tanto se espera una competencia entre fases magnéticas en el sistema reducido. Sin embargo, debemos tener en consideración la influencia de la superficie en la modificación de las posiciones de energía y la interacción con estados de borde como ha sido discutido anteriormente.

Otro aspecto a considerar es intrínseco al formalismo de cálculo de los métodos *ab initio*, y es la interacción entre las imágenes periódicas en este caso del defecto puntual constituido por la vacancia de oxígeno. Nuestros resultados muestran que existe una interacción fuerte entre vacancias de oxígeno con una direccionalidad marcada, particularmente a través de la dirección del enlace Mn-O-Mn contenido en planos del tipo MnO_2 . En el estudio del sistema en volumen, mediante la construcción de una supercelda $2 \times 2 \times 6$ y localizando el defecto en un plano LaSrO se ha logrado hacer despreciable la interacción espuria entre imágenes, pagando un costo computacional razonable. Sin embargo, no es posible seguir el mismo procedimiento en los cálculos con *slabs* (existe un apilamiento de planos consecutivos MnO_2 y LaSrO a lo largo del espesor del modelo) y tampoco podemos expandir la supercelda más allá de 2×2 veces en el plano *ab* debido al elevado número de cálculos sistemáticos que se realizaron y a los recursos computacionales finitos. Por lo tanto, hemos calculado un término de corrección en la energía de formación de una vacancia de oxígeno debido a la interacción con imágenes periódicas. Únicamente las vacancias localizadas en planos MnO_2 están afectadas por este factor de corrección. En la Fig. 5.6.a) se representa la energía de formación de una vacancia de oxígeno como función de los planos consecutivos del *slab* con terminación MnO_2 . Se ha modelado el caso de tener una única vacancia localizada en la superficie y paulatinamente en planos más interiores hasta alcanzar el centro del *slab*, y el caso de ubicar dos vacancias de oxígeno en posiciones especulares con respecto al plano central de simetría tipo LaSrO (ambas vacancias se encuentran sobre una misma dirección Mn-O-Mn). Cuando la distancia entre defectos puntuales alcanza $\sim 7.8 \text{ \AA}$ sobre la dirección Mn-O-Mn, se encuentra una energía de interacción repulsiva de aproximadamente 0.15 eV, y este escenario es idéntico para cualquier vacancia de oxígeno ubicada en planos MnO_2 de los *slabs* 2×2 . La energía de interacción entre defectos alejados una distancia mayor es un orden de magnitud menor y parece ser sistemática y constante, por lo tanto sólo produciría un desplazamiento rígido en la energía de formación, sin modificar las tendencias en función de la profundidad del defecto.

En el panel b) de la Fig. 5.6 se muestra la energía de formación de una vacancia de oxígeno como función del plano en donde se localiza para el *slab* fino y grueso con terminación MnO_2 , incluyendo el término de corrección anteriormente definido por interacción espuria con la imagen periódica. Un término adicional es requerido sin embargo en este caso para normalizar los valores de E_{for} debido al dopaje de Sr diferente de cada

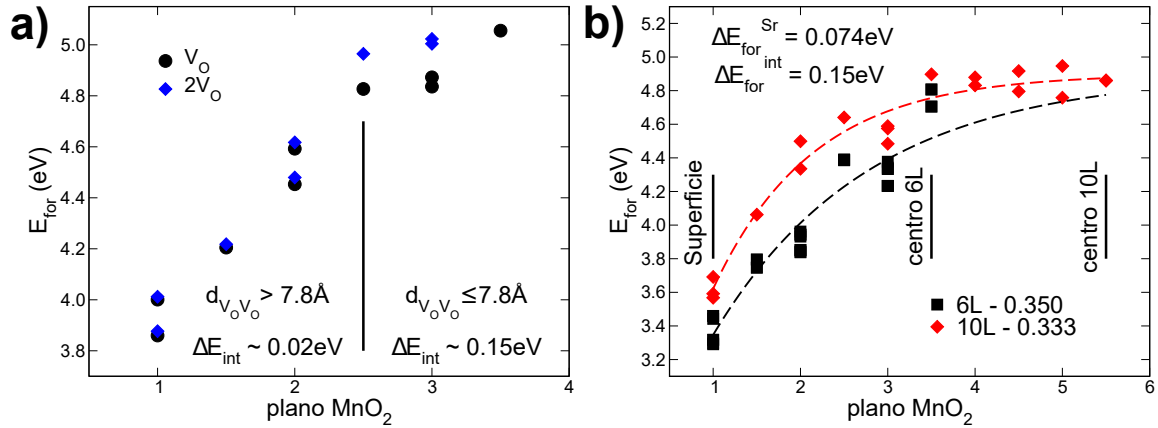


Figura 5.6: a) *Energía de formación de una vacancia de oxígeno (E_{for}) en función de la profundidad calculada en un slab con plano terminal MnO_2 que contiene uno y dos defectos. $d_{V_{\text{O}}V_{\text{O}}}$ es la distancia entre sitios vacantes. Ver detalles en el texto.* b) *Energía de formación por plano en el slab de menor espesor (6L) y de mayor espesor (10L), ambos con terminación MnO_2 . Los términos de corrección por la interacción con imágenes periódicas y la diferencia de dopaje de Sr están incluidos en el gráfico. Se ha indicado la capa que corresponde al centro de cada slab.*

slab ($\Delta E_{\text{for}}^{\text{Sr}}$), calculado a partir de la pendiente de la energía de formación en función del dopaje de Sr en el régimen correspondiente al estado de defecto desocupado (ED, ver Fig. 4.9). Se aprecia un incremento monótonico de la energía de formación desde la superficie hasta los planos interiores del slab , hasta converger prácticamente a los valores encontrados en los cálculos de volumen. Esto es cierto incluso para el slab más fino, lo que complementa aspectos estructurales y electrónicos de convergencia. En el slab de mayor espesor, es posible estimar una distancia $\lesssim 3 a_{\text{PC}}$ después de la cual se apantallan los efectos de la superficie y se recupera un comportamiento de volumen, marcado por una curva plana horizontal de la energía de formación.

A continuación del este tratamiento metodológico preliminar, presentamos en la Fig. 5.7 la energía de formación de una vacancia de oxígeno como función del plano en donde se produce para los varios slabs estudiados. Los valores han sido normalizados a partir de la serie de factores de corrección descritos previamente para presentar una comparación directa. Como ya ha sido mencionado, en el slab simétrico con terminación MnO_2 , la energía de formación aumenta consistentemente hacia el centro del mismo y converge a valores similares con los resultados de volumen. Para explicar esta tendencia podemos considerar el corrimiento paulatino de los niveles electrónicos del oxígeno y del manganeso hacia menores energías de ligadura al aproximarse a la superficie (ver Fig. 5.5). Para el caso análogo con plano terminal LaSrO se aprecia una tendencia opuesta, con mayores energías de formación de vacancias superficiales en acuerdo con el desplazamiento hacia mayores energías de ligadura de los niveles del Mn/O. En este caso sin embargo, un decaimiento más acentuado de los grados de libertad estructural y electrónico propios de la superficie da lugar a valores de la energía de formación cercanos al volumen ya en el plano MnO_2 correspondiente a la sub-superficie que evolucionan con una pendiente plana hacia el centro del slab . Esta evolución, que difiere según el plano terminal sea MnO_2 o LaSrO ,

puede explicarse teniendo en cuenta la pendiente de la energía de formación en función del dopaje de Sr reportada en el volumen. Cuando el estado de defecto está desocupado, situación replicada en el *slab* con terminación MnO_2 por la transferencia de carga inducida por la naturaleza polar del sistema, la pendiente de la energía de formación es más pronunciada que en el caso de estar ocupado el estado de defecto (terminación LaSrO). Complementariamente, hemos evaluado las vacancias de oxígeno en el *slab* asimétrico (símbolos azules en la Fig. 5.7) con resultados en total acuerdo con respecto a los modelos simétricos no-estequiométricos. En los planos superficiales hemos evaluado el efecto de la segregación de Sr en la estabilidad de las vacancias de oxígeno, y los resultados se muestran con símbolos sin relleno. Claramente, la acumulación de cationes Sr en la superficie (Sr-enriquecido) resulta en una menor energía de formación de las vacancias de oxígeno independientemente del tipo de plano terminal, en acuerdo con los resultados del capítulo de volumen. Recíprocamente, la presencia de vacancias de oxígeno podría favorecer la segregación superficial de Sr. Es notable que, si analizamos la disposición local de sitios vacantes y cationes Sr (reemplazando al La en el sitio A de la red) considerando las primeras esferas de coordinación de la vacancia de oxígeno, encontramos sistemáticamente que las vacancias de oxígeno se generan con mayor facilidad en entornos locales inmediatos des poblados de Sr, en aparente contradicción con la tendencia general descrita antes. Es factible que efectos de tensiones locales en la red cristalina producto de la sustitución con un catión alio-valente de diferente radio iónico puedan dar cuenta de esta dispersión en energía que alcanza $\sim 0.3\text{eV}$ en la sub-superficie del *slab* con terminación LaSrO , como ha sido propuesto en sistemas similares del tipo perovskita [203].

Es posible obtener un mayor entendimiento si analizamos la estructura electrónica proyectada cerca del sitio vacante. Nos enfocamos en primer lugar, en el *slab* con plano terminal MnO_2 considerando los cálculos anteriores con un arreglo global ferromagnético de los átomos de Mn. En la Fig. 5.8 se presenta la PDOS de un Mn primer vecino (NN) de la vacancia de oxígeno situados ambos en el plano superficial MnO_2 (panel $\text{Mn}_{\text{NN}}\text{-V}_{\text{O}_{\text{sup}}}$). Debido a la existencia sumada de la superficie y la vacancia de oxígeno, la simetría del entorno inmediato del ion Mn se reduce al denominado tipo-balancín (C_{2v}). La ubicación de la vacante en la dirección (010) teniendo de referencia el enlace Mn-O-Mn, da lugar a la degeneración de los orbitales d_{xy} y d_{zx} , que son desplazados hacia mayores energías debido a la interacción más directa con los ligandos. Por el contrario, el nivel d_{yz} se mueve hacia energías más negativas. El *buckling* de los átomos de Mn hacia fuera de la superficie se reduce, en consecuencia no existe el alargamiento del enlace Mn-O que disminuya la energía del orbital $d_{z^2-r^2}$, como fue explicado para el caso pristino. La componente de espín *down* del estado de defecto tiene mayormente contribución del orbital $d_{x^2-y^2}$ impuesta por la simetría del caso, y está completamente vacío en el borde del mínimo de la banda de conducción (compuesto mayoritariamente por estados minoritarios t_{2g} del Mn). Por lo tanto, la densidad electrónica cedida por el oxígeno removido ocupará niveles disponibles 3d del Mn en el canal mayoritario. El análisis de las poblaciones de Mulliken revela un incremento en la ocupación del nivel $d_{x^2-y^2}$ igual a $+0.11$ y $+0.03e^-$ en el Mn primer vecino y segundos vecinos respectivamente, comparando con la ocupación en LSMO pristino. La PDOS del mismo átomo de Mn asociado al sitio vacante en el plano terminal en el caso del *slab* empobrecido (enriquecido) en Sr, no mostrada aquí, resalta

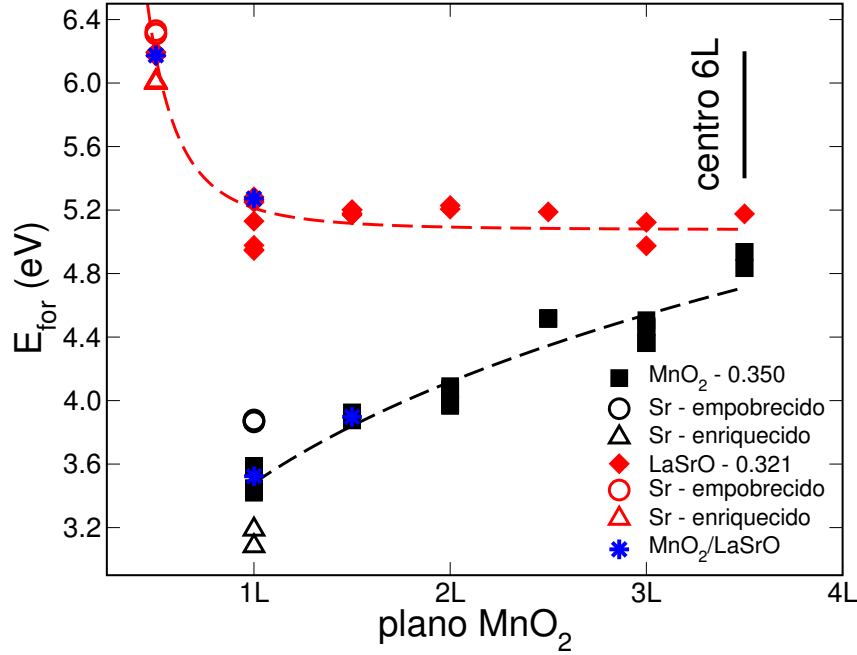


Figura 5.7: *Energía de formación normalizada de una vacancia de oxígeno (E_{for}) en función de la profundidad. Los resultados para los slabs simétricos y asimétricos se indican con símbolos llenos. Los símbolos vacíos corresponden a los casos con segregación superficial de Sr. Las líneas a trazos son funciones de interpolación que sirven de guía al lector.*

pequeñas modificaciones en el espectro de energías y un claro corrimiento hacia energías más positivas (negativas) en concordancia con conclusiones previas.

Los paneles etiquetados como $\text{Mn}_{\text{arriba}}\text{-Vo}_{\text{sub}}$ y $\text{Mn}_{\text{abajo}}\text{-Vo}_{\text{sub}}$ de la Fig. 5.8 muestran la PDOS de átomos de Mn primeros vecinos a una vacancia de oxígeno ubicada en el plano sub-superficial LaSrO, por encima y por debajo de la misma respectivamente. El Mn que se encuentra en la superficie MnO_2 experimenta un campo cristalino cuadrado-plano y los orbitales 3d se desdoblan en concordancia. Los sub-niveles d_{yz} y d_{zx} están degenerados, mientras que el $d_{x^2-y^2}$ se corre hacia energías mayores. El *buckling* de los Mn superficiales, no suprimido en este caso, produce el corrimiento del nivel $d_{z^2-r^2}$ hacia energías todavía menores que el par d_{yz}/d_{zx} . El átomo de Mn NN situado en el plano inferior a la vacancia de oxígeno expone características propias del volumen, en donde la degeneración de los niveles t_{2g} se recupera debido al apantallamiento de los demás átomos del entorno inmediato que suplen al oxígeno faltante y compensan el efecto del campo cristalino piramidal cuadrado. En este caso, el análisis de Mulliken muestra una ocupación preferencial del nivel $d_{z^2-r^2}$ correspondiente al Mn inferior respecto de la vacancia de oxígeno, de $+0.16 e^-$ en relación al *slab* pristino. El llenado del nivel $d_{x^2-y^2}$ se incrementa $+0.05 e^-$ en el átomo de Mn situado por encima de la vacancia, y también se da cuenta de un pequeño aumento de $+0.02 e^-$ en dicho orbital de los átomos de Mn más retirados en el plano superior e inferior tipo MnO_2 . El *buckling* está prácticamente suprimido en capas internas del *slab* y por lo tanto no se observa ningún corrimiento a energías negativas del orbital $d_{z^2-r^2}$.

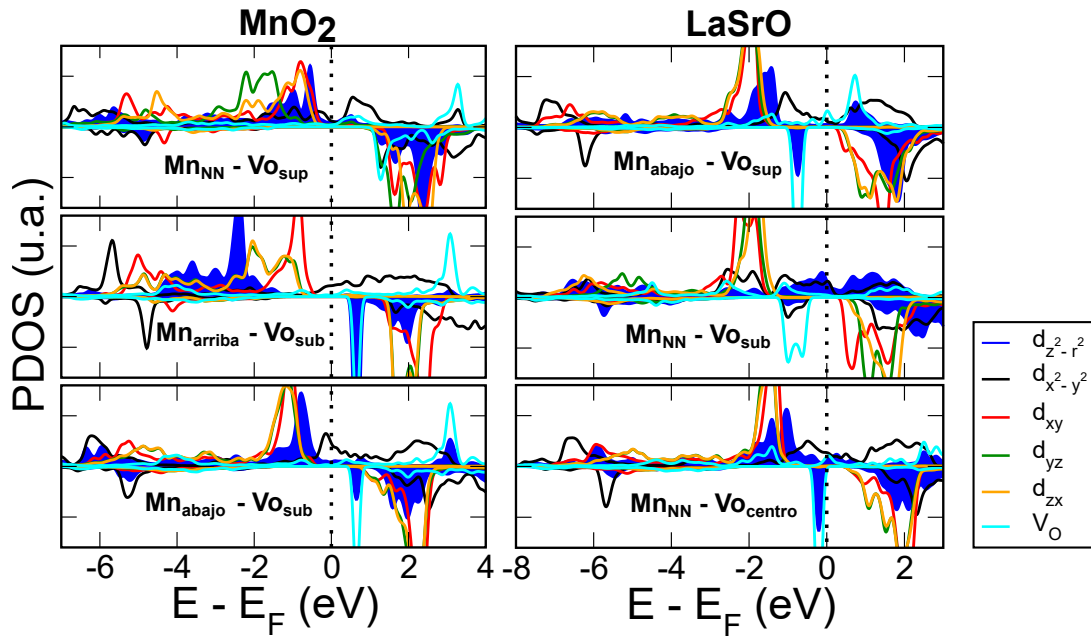


Figura 5.8: *PDOS de los niveles 3d proyectada en los manganesos primero vecinos del sitio vacante y de los orbitales ghost fijados en el sitio vacío correspondientes a cálculos FM. La energía de Fermi coincide con el cero de la escala. Ver detalles en el cuerpo del texto.*

En relación al *slab* con terminación LaSrO, el panel superior derecho de la Fig. 5.8 corresponde a la PDOS de un átomo de Mn en el plano sub-superficial MnO₂ primer vecino de una vacancia de oxígeno formada en el plano terminal propiamente dicho del *slab* LaSrO (Mn_{abajo}-Vo_{sup}). Las características de la densidad de estados tienen semejanzas con lo observado para LSMO en volumen, el orbital de manganeso involucrado es el $d_{z^2-r^2}$ dada la posición del sitio vacante y el estado de defecto aparece por debajo de la energía de Fermi debido al corrimiento rígido de las bandas hacia mayores energías de ligadura. Seguidamente se muestra la PDOS de un Mn primer vecino a una vacancia de oxígeno, ambos situados en el plano sub-superficial MnO₂ (Mn_{NN}-Vo_{sub}). La ubicación relativa del defecto en este caso da lugar a la modificación de los estados 3d con componente orbital en el plano *ab* ($d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}), y la notoria característica de un doble pico no resuelto es consecuencia de la interacción artificial con la imagen periódica como fue discutido anteriormente. El estado de defecto se encuentra nuevamente ocupado. Finalmente, el panel inferior grafica la PDOS de un átomo de Mn primer vecino de una vacancia de oxígeno (alineados en la dirección perpendicular a la superficie) en el centro del *slab*. El corrimiento en energía para compensar los dipolos internos es suprimido en los planos más internos, como consecuencia el estado de defecto aparece próximo al nivel de Fermi de acuerdo a la estequiometría del compuesto ($x \sim 1/3$). Este resultado se incluye para remarcar las condiciones que desencadenan la inestabilidad electrónica que conduce al acoplamiento antiferromagnético entre iones Mn mediados por la vacancia de oxígeno.

5.5.1 Acoplamiento magnético con vacancias

Habiendo explorado la estructura electrónica de la superficie al introducir una vacancia de oxígeno considerando una fase ferromagnética de los átomos de Mn, a continuación estudiamos el acoplamiento magnético entre manganos superficiales y sub-superficiales de los *slabs*, teniendo en cuenta el sitio vacante ($\text{Mn}-\text{V}_\text{O}-\text{Mn}$). En la Fig. 5.9 se ha esquematizado una serie de arreglos SF (es decir, con el momento magnético de un átomo de Mn primer vecino de un sitio vacante invertido) que configuran las situaciones más relevantes de ser modeladas, desviándose de las condiciones de volumen ya conocidas en profundidad. Igualmente, con criterio de verificación se ha calculado un arreglo SF de un par de átomos de Mn con una vacancia intermedia en el centro del *slab*, que no se dibujó en la Fig. 5.9. En la Tabla 5.5 se enumera la diferencia de energía total en cada caso entre el arreglo FM y SF, tomando como referencia la energía de la fase FM.

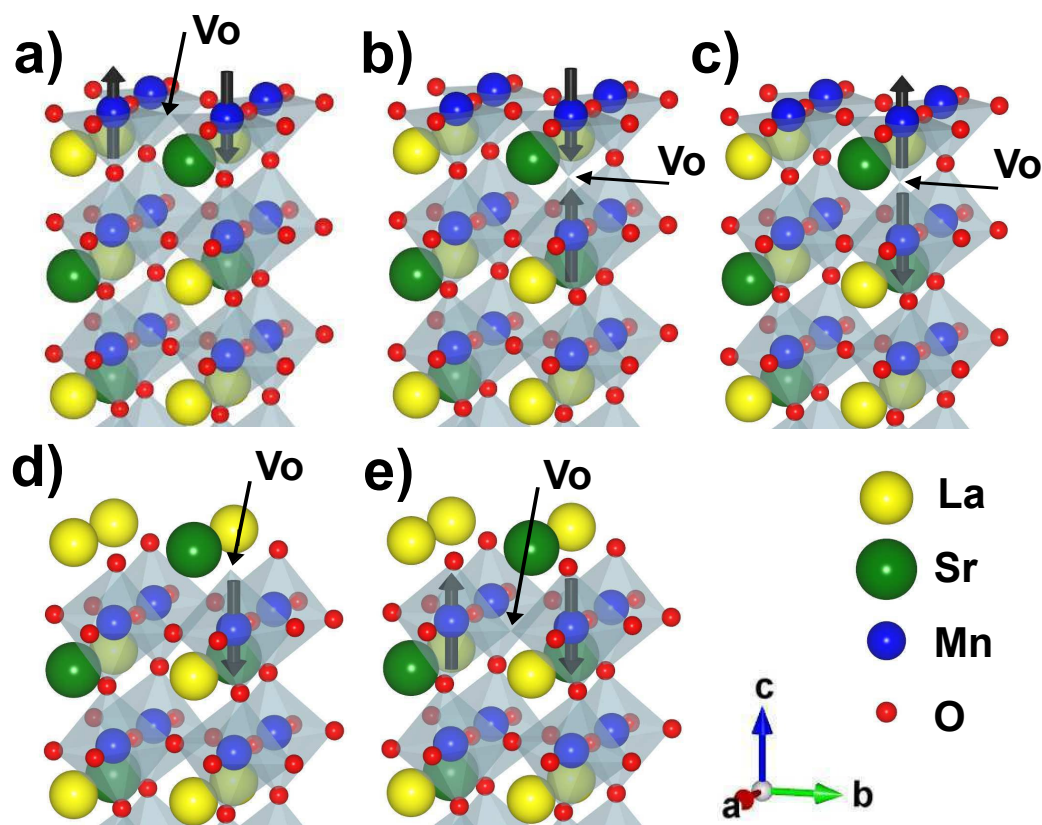


Figura 5.9: *Esquema pictórico de la configuración magnética SF con una vacancia de oxígeno localizada en los planos más superficiales del slab con terminación MnO_2 (esquemas a-c) y LaSrO (esquemas d y e). Las flechas delgadas indican la posición de la vacancia de oxígeno (V_O) y las flechas negras gruesas superpuestas sobre los átomos de Mn, su polarización de espín.*

Los resultados más fáciles de interpretar corresponden a los casos d), e) y en el centro del *slab* con plano terminal LaSrO . La presencia de una vacancia de oxígeno debilita el acoplamiento ferromagnético entre los átomos de Mn, considerando la diferencia de energía total entre el caso FM y SF en el sistema pristino ($\sim 0.6\text{ eV}$) con los valores

	MnO ₂				LaSrO		
	caso a)	caso b)	caso c)	centro	caso d)	caso e)	centro
$\Delta E = E_{\text{SF}} - E_{\text{FM}}$ (eV)	0.35	0.07	0.15	0.13	0.28	0.36	0.05

Tabla 5.5: *Diferencia de energía total calculada por DFT entre la configuración FM y SF (ΔE). La columna denominada centro indica el caso de una vacancia de oxígeno ubicada en el plano central del slab.*

reportados en la Tabla 5.5. La estabilización de un anti-ferromagnetismo local se da por el mismo mecanismo de inestabilidad electrónica descrito en LSMO en volumen, el cual depende de la posición relativa del estado de defecto al nivel de Fermi. En este caso, la transferencia de carga desde la superficie es equivalente a un gradiente de composición en los planos más superficiales que aleja el estado de defecto de la energía de Fermi. La mínima diferencia de energía se obtiene al existir una vacancia de oxígeno en el centro del *slab* de acuerdo al dopaje global de Sr del mismo que pertenece a la región intermedia definida en la Fig. 4.9. En la superficie MnO₂ por otro lado, se superpone la presencia del defecto a la reconstrucción orbital con predominancia de la ocupación del orbital $d_{z^2-r^2}$. Puntualmente en el caso a), dado el corrimiento de los niveles del Mn y el O por el dipolo inducido, los electrones cedidos por el oxígeno removido no se localizan en un estado de defecto en el *pseudo-gap* sino que ocupan estados disponibles 3d de los átomos de Mn coplanares en el canal *up*, que por la simetría, son orbitales $d_{x^2-y^2}$. Esta redistribución de carga se contrapone a la reconstrucción orbital superficial que en el sistema pristino degradaba el acoplamiento ferromagnético. En el caso b) y c) se propone una vacancia sub-superficial apilada entre un Mn superficial con una fuerte reconstrucción orbital y un Mn en el segundo plano atómico en donde la ocupación preferencial de uno de los sub-niveles e_g está prácticamente atenuada. Comparando las diferencias de energía ΔE al invertir la magnetización de un Mn superficial con y sin el oxígeno removido, vemos que no hay una ganancia neta significativa en presencia de la vacancia de oxígeno. Esto indica un fuerte desacople entre el plano de átomos de Mn superficial y el siguiente plano inmediato, lo cual posiblemente tenga correlato con la degradación de las propiedades de transporte en dirección perpendicular a la interfase. Respecto al caso c), el valor de ΔE no difiere mucho del caso en el centro del *slab*, que a su vez refleja las diferencias de energía y mecanismos involucrados en LSMO en volumen. Esta interpretación, en acuerdo con la tendencia de los resultados numéricos, nos lleva a concluir que las vacancias de oxígeno, sin considerar un ordenamiento preferencial, podrían no jugar un papel determinante en la aparición del *dead-layer* en las películas delgadas de LSMO. Aunque los resultados para el *slab* con terminación LaSrO muestran una reducción del costo energético para invertir la polarización de un manganeso de prácticamente la mitad del valor pristino, la energía asociada es un orden de magnitud mayor que cualquier excitación térmica.

5.5.2 Presencia de Mn^{+2} en la superficie

En el análisis del Capítulo 4, hemos relacionado la aparición de un pico característico en el espectro XAS en el borde $L_{3,2}$ del Mn con la ocupación del estado de defecto localizado asociado con una vacancia de oxígeno. En este punto, luego de la caracterización sistemática de la superficie, vemos que para una composición nominal de un *slab* cercana al denominado dopaje óptimo ($x \sim 1/3$), se obtiene un resultado coherente con dicha predicción en el caso de existir un plano terminal LaSrO . Y aquí debemos aclarar que, aún sin haber incluido un término de interacción de Hubbard en el Hamiltoniano, el cual indefectiblemente hemos visto que desplaza el nivel de defecto hacia mayores energías resultando en su vaciamiento, el corrimiento hacia menores energías de los niveles del Mn y del O en los planos más superficiales causado por la deflexión de las bandas de dispersión, hace posible el hecho de tener un estado de defecto ocupado (ver Fig. 5.5). Notoriamente, la energía de formación de las vacancias de oxígeno es máxima sobre la superficie de los *slabs* con terminación LaSrO , por lo tanto la presencia de estos defectos es improbable. En forma opuesta, se ha verificado una energía de formación mínima sobre la superficie de los *slabs* terminados en planos MnO_2 y simultáneamente en ningún caso estudiado se ha encontrado el estado de defecto ocupado. Estas conclusiones apuntan en el sentido contrario a relacionar la presencia de una especie química con características similares a un ion Mn^{+2} asociada a sitios faltantes de oxígeno sobre la superficie de muestras reducidas de LSMO. Sin embargo, es posible presentar el siguiente argumento: dado el incremento en la estabilidad de las vacancias de oxígeno superficiales en los *slabs* terminados en planos MnO_2 , una alta concentración de defectos es esperable. En este escenario, una serie de factores importantes deber ser tenidos a consideración: (i) la relajación estructural puede verse impedida por un elevado número de defectos presentes y ha sido reportado en estudios previos que la posición en energía del estado de defecto está acoplada con el grado de libertad estructural de la red cristalina [82]; (ii) la interacción entre vacancias de oxígeno muy próximas entre sí resulta en la separación de los estados de defecto asociados con cada una y siendo que ambos se suponen por sobre el nivel de Fermi, uno es desplazado hacia energías más negativas y puede situarse por debajo de la energía de Fermi, en analogía a la discusión para altos dopajes en el volumen de LSMO (ver Sec. 4.7); (iii) un mecanismo inherente a la superficie de LSMO puede establecerse, no advertido en el estudio de volumen. Para explorar estas posibilidades, se ha modelado la existencia de dos vacancias de oxígeno alineadas a lo largo de la dirección del enlace Mn-O-Mn sobre el plano superficial del *slab* con terminación MnO_2 , como se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.10. Particularmente este modelo implica una densidad superficial de vacancias de oxígeno muy elevada y adicionalmente una distribución ordenada de los defectos. Con el fin de reproducir condiciones menos extremas, se ha llevado a cabo el mismo cálculo, que implica tener dos vacancias de oxígeno junto a un átomo de Mn, pero empleando una supercelda expandida 4×2 veces en el plano *ab*, también esquematizada en la Fig. 5.10. En ambos casos hemos evaluado las configuraciones magnéticas FM y SF, esta última invirtiendo el momento magnético del átomo de Mn que se encuentra entre dos sitios vacantes (en la supercelda 2×2 , por la periodicidad del sistema, ambos átomos de Mn cumplen esta condición).

Un análisis pormenorizado de los resultados se encuentra proyectando la PDOS sobre

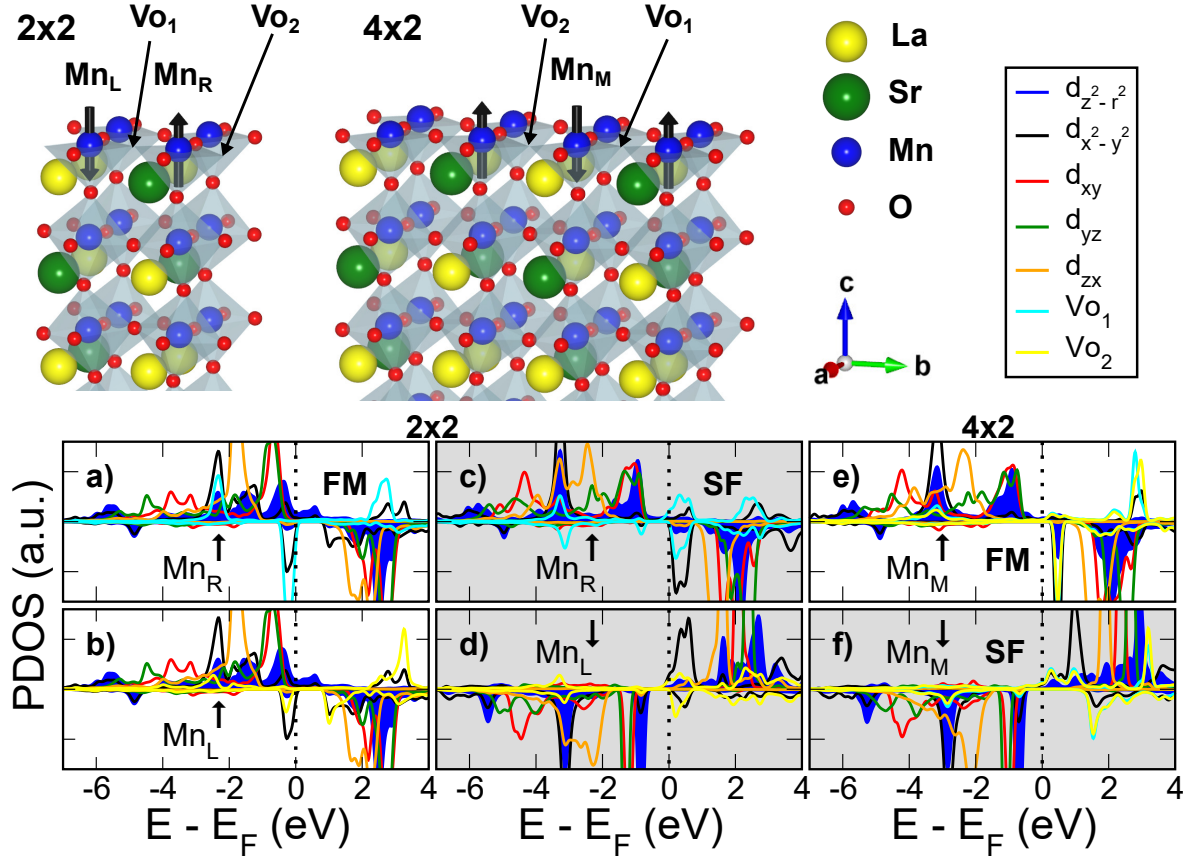


Figura 5.10: Concentración elevada de vacancias de oxígeno en la superficie MnO₂. Arriba: Ilustración de los slabs con dos vacancias de oxígeno superficiales, supercelas 2×2 y 4×2. Los átomos de Mn primeros vecinos del sitio vacante están identificados con nombres según su posición relativa a las vacancias y su polarización de espín se indica con flechas gruesas negras en el caso de la configuración SF. El arreglo FM no se muestra porque implica todos los átomos de Mn con sus momentos magnéticos alineados. Abajo: PDOS proyectada en los sub-niveles 3d del Mn y en los orbitales ghost, identificando los paneles con la nomenclatura del esquema superior. La energía de Fermi corresponde a 0 eV (indicada con línea punteada).

los orbitales 3d del Mn y los orbitales *ghost* anclados en el sitio vacante. En los paneles a-d) de la Fig. 5.10 se muestran los resultados de la supercelda 2×2. La reducción drástica de la simetría rompe prácticamente todas las degeneraciones de los sub-niveles 3d, y en ambos átomos de Mn se verifica un incremento en la ocupación del nivel $d_{x^2-y^2}$ que es más importante en comparación con el caso de una única vacancia de oxígeno o incluso en el sistema pristino. En el caso FM, el nivel $d_{z^2-r^2}$ presenta una dispersión más ancha y con mucha estructura. En el canal de espín *down*, la interacción entre los estados de defecto asociados a cada vacancia de oxígeno (la contribución en los orbitales del Mn se proyecta sobre el nivel $d_{x^2-y^2}$ debido a la direccionalidad) desplaza a uno de ellos por debajo del nivel de Fermi, resultando así ocupado (ver Fig. 4.15). La localización de la densidad electrónica en los orbitales *ghost* no es repartida en forma igualitaria, capturando la mayor parte de la carga el sitio denominado Vo₁ en un estado singlete que experimenta una

interacción de intercambio directo por el acoplamiento con los electrones polarizados de los átomos de Mn de la matriz ferromagnética. Notoriamente, esta distribución asimétrica de carga se relaciona con el entorno inmediato de Sr del sitio vacante, siendo el lugar en donde se localiza el mayor porcentaje de carga el correspondiente a una mayor densidad local de cationes Sr. Por lo tanto, podemos observar que se encuentra actuando un mecanismo complejo que concatena la interacción de los estados de defecto asociados a las vacancias de oxígeno a corta distancia con el corrimiento hacia energías más positivas de los niveles del Mn y el O sobre la superficie MnO_2 y la distorsión superficial frustrada debido a la alta concentración de defectos que en su conjunto dan lugar a un ion con características similares a un Mn^{+2} anclado a una di-vacancia de oxígeno (doblemente ocupada y vacía, respectivamente). En la configuración SF, la localización de los electrones cedidos por los oxígenos en el sitio vacante disminuye, y solamente se aprecian dos picos de resonancia sin polarización de espín en -3 eV (con mayor peso en el sitio Vo_1 debido al entorno inmediato enriquecido en Sr). Por lo tanto, los electrones son donados por el defecto y ocupan preferencialmente orbitales $d_{x^2-y^2}$ con espín *up* (*down*) del Mn_R (Mn_L). En el nivel de Fermi se aprecia una reducción marcada de los estados 3d de los átomos de Mn, que coincide con el llenado prácticamente total de estos niveles. Aunque el sistema sigue comportándose como un medio-metal, es esperable que este sitio actúe como un centro de dispersión que degrade las propiedades de transporte en la superficie. Esta configuración electrónica responde a la presencia de dos iones Mn^{+2} con sus espines anti-paralelos y sus capas electrónicas 3d semi-llenadas. El arreglo SF tiene una energía mayor al FM, sin embargo es solamente $\sim 0.06\text{ eV}$ mayor. Existe entonces una reducción dramática, del orden de $\sim 0.3\text{ eV}$, con respecto al caso previo con una única vacancia de oxígeno en la superficie MnO_2 , debido a que el mecanismo involucrado es fundamentalmente diferente. Estos resultados están en acuerdo en principio con estudios experimentales que predicen la presencia de iones Mn^{+2} no-ferromagnéticos en la superficie de muestras reducidas de LSMO [121].

Finalmente, nos referimos a los cálculos en la supercelda 4×2 y presentamos la PDOS del átomo de Mn intercalado (Mn_M) entre los dos sitios vacantes como se aprecia en forma esquemática en la parte superior de la Fig. 5.10. Dos resultados sorprendentes se deben destacar, primero que la interacción entre los niveles de defecto se suprime (no se observa la separación entre estados de defecto como en el caso anterior o como en los resultados de volumen) y ambos se comportan como defectos completamente ionizados; segundo que el átomo de Mn en medio de los sitios vacantes se comporta como un ion formal Mn^{+2} que presenta un llenado casi completo de los sub-niveles 3d con electrones de espín mayoritario, siguiendo la prescripción de las reglas de Hund. Por supuesto, existe cierta dispersión de los niveles y ruptura de la degeneración debido a la simetría cristalina reducida. El panel e) corresponde a la configuración FM y el panel f) al caso SF (ver la parte inferior derecha de la Fig. 5.10), en donde se ven las mismas características espectrales en el canal de espín *up* y *down* respectivamente, salvo por picos más agudos en este último que reflejan la interacción reducida del átomo con la matriz ferromagnética. A partir de cálculos DFT de energía total se obtiene que la configuración ferromagnética es el estado basal, pero solamente $\sim 0.01\text{ eV}$ menor en energía, en línea con las mediciones de dicroísmo lineal que indican la ausencia de un orden ferromagnético de largo alcance de los cationes Mn^{+2} sobre la superficie de películas delgadas de LSMO reducidas [121, 126, 204].

5.6 Adsorción de O

En este apartado se estudia semi-cuantitativamente la cinética de la reacción de reducción de oxígeno comparando la estabilidad de los posibles sitios de adsorción de oxígeno atómico sobre las dos superficies expuestas LaSrO y MnO₂ de los *slabs* (001). Como ya hemos visto, la polaridad nominal de los planos MnO₂^{-0.7} y LaSrO^{+0.7} (considerando una estequiometría $x=0.3$) es apantallada por los mecanismos de transferencia de carga y el *buckling* de los iones Mn en forma parcial y así como influye sobre la estabilidad en la formación de vacancias de oxígeno en la superficie, podría tener un efecto en las energías de adsorción. La energía de adsorción de un átomo de oxígeno ha sido calculada a partir de la Ec. (5.2), en donde $E_{\text{ads,O}}$ corresponde a la energía total del *slab* con el adsorbato sobre su superficie, E_{slab} es la energía del *slab* pristino y $\mu_{\text{O}} = 1/2E_{\text{O}_2}$ representa el potencial químico de un átomo de oxígeno determinado a partir de la energía DFT de la molécula de O₂ en la fase gaseosa.

$$E_{\text{ads,O}} = E_{\text{slab,O}} - E_{\text{slab}} - \mu_{\text{O}} \quad (5.2)$$

Se ha modelado la absorción de un átomo de oxígeno sobre los *slabs* 2×2 simétricos de menor espesor, lo que supone una cobertura del 25 %, porcentaje que resulta consistente con el valor reportado en estudios previos ~20 % en condiciones que reflejan el funcionamiento de las SOFC (1000 K y predominancia de la especie O⁻) [205]. En la Fig. 5.11 mostramos esquemáticamente los distintos sitios de deposición del átomo de oxígeno consideramos en nuestro estudio. Los acrónimos se adoptan de las palabras en inglés *top* y *hollow*, indicando como subíndice el átomo inferior al adsorbato. El caso I corresponde al adsorbato sobre un Mn superficial (T_{Mn}), en el caso II el oxígeno está adsorbido sobre un átomo de La de la sub-superficie (H_{La}), la situación se replica en el caso III sobre un Sr de la sub-superficie (H_{Sr}) y finalmente el caso IV corresponde a estar por sobre un oxígeno del plano terminal MnO₂ (T_O). Con respecto a la terminación LaSrO, el caso V corresponde a tener al adsorbato sobre un Sr superficial (T_{Sr}), en el caso VI el oxígeno se sitúa sobre un oxígeno sub-superficial (H_O, la posición que ocuparía en el caso de crecer una capa continua MnO₂ extra) y en VII está localizado por encima de un La que pertenece a la superficie extrema LaSrO (T_{La}). Los cálculos se han llevado a cabo considerando la fase FM del sistema dado que se puede suponer que los distintos órdenes magnéticos pueden introducir errores despreciables ante las energías puestas en juego.

En la Tabla 5.6 compilamos los valores de la energía de adsorción, distancias características y ocupaciones electrónicas en todos los casos presentados anteriormente. Tal vez como era de esperar, sobre la superficie MnO₂ el oxígeno prefiere adsorberse encima de un Mn superficial (T_{Mn}), el valor de $E_{\text{ads,O}}$ obtenido coincide cualitativamente con estudios previos GGA [205] y está en excelente acuerdo con cálculos basados en funcionales híbridos (-1.9 eV empleando B3LYP [206]). Adicionalmente, es el único de los sitios propuestos en donde la adsorción está favorecida. El oxígeno adsorbido atrapa poca carga negativa en comparación con su estado en el volumen (-1.16 e⁻) y en la superficie (-1.02 e⁻), por lo que es correcto considerarlo como una especie O_{ads}⁻. El momento magnético del Mn debajo del oxígeno adsorbido se reduce drásticamente a causa de la desocupación de sub-niveles t_{2g} (d_{yz} y d_{zx}) y d_{z²-r²} del canal mayoritario de espín. El *buckling* con relación

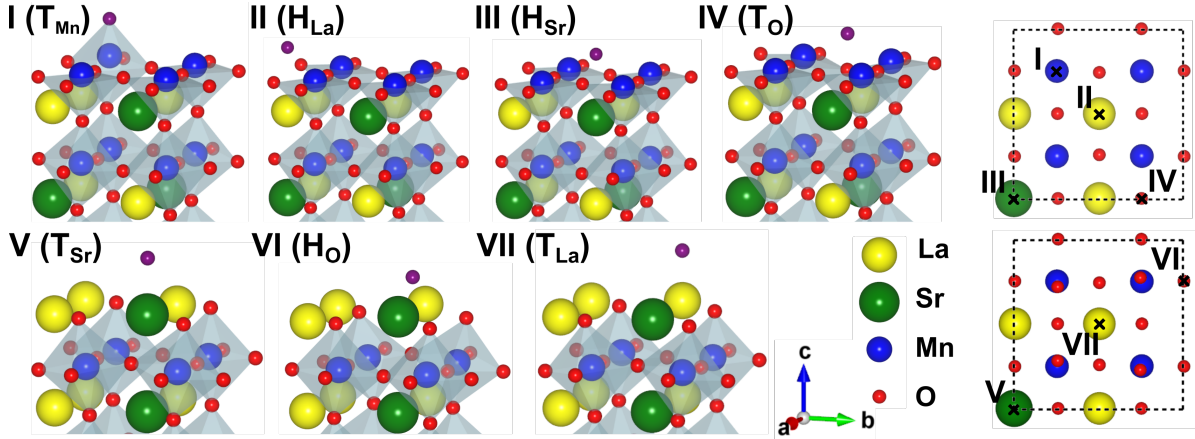


Figura 5.11: Estructuras relajadas con un oxígeno adsorbido sobre la superficie MnO_2 y LaSrO de LSMO en distintos sitios posibles. Ver la descripción de la ubicación en el texto. Las figuras superiores (inferiores) corresponden al slab con plano terminal MnO_2 (LaSrO). El código de colores de las esferas que representan los átomos está incluido y hemos diferenciado a la especie adsorbida como una esfera violeta. A la derecha: vista superior del plano terminal MnO_2 y LaSrO , indicando con cruces los sitios de adsorción estudiados.

al plano superficial se incrementa hasta $\sim 0.35 \text{ \AA}$ y la distancia de enlace con el adsorbato es mucho menor que la distancia de enlace Mn-O en el volumen ($\sim 1.95 \text{ \AA}$). Esto indica una fuerte naturaleza covalente del enlace entre el Mn superficial y el oxígeno adsorbido, que se refleja también en el incremento de la población de solapamiento orbital de Mulliken. Un átomo de oxígeno adsorbido en la posición T_O da lugar a un dímero de oxígenos débilmente ligados (distancia O-O $\sim 1.21 \text{ \AA}$). En la superficie LaSrO , el sitio más favorable de adsorción es el hueco entre cationes A (H_O) y esto puede racionalizarse considerando que es la posición que ocuparía al formarse un plano extra completo MnO_2 sobre la terminación LaSrO .

Piskunov *et al.* [206] estudió la influencia de la proximidad del catión polarizante Sr^{+2} . Sobre la superficie MnO_2 , no muestra diferencias radicales en la energía de adsorción comparando los sitios H_La y H_Sr , en acuerdo con nuestros resultados, y además estas posiciones resultan muy desfavorecidas en condiciones de trabajo de las SOFC. En sitios T_O en cambio, reporta una mayor transferencia de carga al ion O_{ads}^- ($0.2 e^-$) y una reducción importante en la energía de adsorción en la cercanía del Sr ($\sim 0.85 \text{ eV}$). Sin embargo, la energía de adsorción es negativa en ambos casos, a diferencia de nuestros resultados. Bajo condiciones de operación de las SOFC (1100 K y presión parcial de oxígeno $p_{\text{O}_2} = 0.2 p_{\text{atm}}$), en el mismo estudio predicen que el sitio H_O es el único que da una reacción de adsorción exotérmica a partir del cálculo de la energía libre de Gibbs y nuevamente, la proximidad del catión Sr disminuye la ocurrencia de la reacción. Nuestros resultados indican el mismo efecto desfavorable del Sr comparando las energías de adsorción de los sitios T_Sr y T_La , así como su efecto en la polarización de la especie adsorbida (última columna de la Tabla 5.6). La distancia entre el oxígeno adsorbido y el catión La (Sr) en este sitio es $\sim 2.05 \text{ \AA}$ ($2.28 \text{ \AA}$), significativamente menor que la distancia AO en el volumen de LSMO, que se encuentra en el rango $2.5\text{-}2.8 \text{ \AA}$. Estas derivaciones

apuntan en la dirección de la disminución de la actividad catalítica al existir segregación superficial de Sr.

El análisis de poblaciones de Mulliken muestra que sobre la terminación LaSrO, la especie adsorbida captura mayor carga electrónica que sobre el plano superficial MnO₂, lo que nos permitiría considerar al oxígeno como un anión O_{ads}⁻² en lugar de O_{ads}⁻. Particularmente en el sitio H_O, más favorable energéticamente, la tendencia es marcada. Sin embargo, debemos notar que los valores sólo significan el 75 % de la carga total del oxígeno tanto en el volumen de LSMO como en los oxígenos superficiales del *slab* con plano terminal LaSrO (ver Tabla 5.3). Cualitativamente, nuestros resultados coinciden con Mastrikov *et al.* [207], quienes encuentran una mejor acuerdo en las ocupaciones electrónicas mediante el método de Bader para calcular las cargas atómicas efectivas [208] y adjudican esta diferencia entre los diferentes planos terminales a la menor electronegatividad de los iones La en comparación con los Mn junto con un pequeño *buckling* de los iones La hacia fuera de la superficie. En conclusión, sería posible pensar que las energías de adsorción ($E_{ads,O}$) encontradas sobre la superficie LaSrO en comparación con la MnO₂ conlleven un mayor porcentaje de cobertura con adsorbatos, sin embargo se han reportado efectos de saturación debido a la repulsión entre adsorbatos cargados que tienden a limitar el máximo valor en $\sim 20\%$ [205].

	$E_{ads,O}$ (eV)	O _{ads} -X (Å)	ΔM (μ_B)		n_{at} (e^-)	m_{at} (μ_B)
MnO₂						
I (T _{Mn})	-1.73	1.61	-2	O _{ads}	-0.47	-0.01
				Mn	1.76	2.04
II (H _{La})	1.59	2.93 (La)	-2		-0.31	-1.69
III (H _{Sr})	1.64	2.91 (Sr)	-2		-0.29	-1.70
IV (T _O)	0.28	1.54 (O)	0		-0.51	-0.06
LaSrO						
V (T _{Sr})	-0.83	2.28 (Sr)	-1		-0.63	-1.01
VI (H _O)	-3.08	3.19 (O)	-2		-0.88	0.02
VII (T _{La})	-2.19	2.05 (La)	-1.81		-0.87	0.19

Tabla 5.6: *Energía de adsorción ($E_{ads,O}$) con respecto al oxígeno en una molécula gaseosa de O₂. Distancia del adsorbato a la especie situada por debajo en el slab ($X-O_{ads}$). Variación del momento magnético total del sistema $\Delta M = M_{slab,O} - M_{slab}$. Carga total y polarización de espín del oxígeno adsorbido, salvo en el caso I que se incluye además los valores del Mn inferior.*

5.7 Discusión y Conclusiones

En este capítulo se han estudiado las propiedades electrónicas de la superficie (001) de LSMO mediante cálculos de primeros principios, evaluando ambos planos terminales posibles del tipo MnO_2 y LaSrO , y como modifican las vacancias de oxígeno dichas propiedades. El dopaje global de los *slabs* utilizados refleja la denominada composición ideal de LSMO ($x \sim 1/3$), y mediante la redistribución del dopante ha sido factible modelar la segregación superficial de Sr. Puntualmente, hemos orientado nuestros esfuerzos en discutir nuevamente el origen del pico en el espectro XAS, atribuido a la presencia de Mn^{+2} [121] sobre la superficie de películas delgadas de LSMO y en valorar el rol de las vacancias de oxígeno y la segregación de Sr en el fenómeno de *dead-layer*. La fase cristalina romboédrica de LSMO en volumen presenta diferencias con la celda cúbica del sustrato y es esperable que existan tensiones en la muestra [209]. Ha sido reportado que para aliviar estas tensiones, LSMO adopta una simetría cristalina diferente, particularmente una celda unidad ortorrómbica distorsionada que pertenece al grupo espacial $P2_1/m$ [184]. En el sistema pristino y en el caso del *slab* que expone el plano terminal MnO_2 , nuestros cálculos muestran una fuerte modulación de la inclinación de los octaedros de oxígeno hacia el sistema de Glazer $a^0a^0a^0$ posiblemente resultado de la relajación de tensiones estructurales. Adicionalmente, encontramos un *buckling* de los iones Mn perpendicular a la superficie que se atenúa progresivamente dentro de las cuatro primeras celdas unidad. Este fenómeno fue reportado previamente en la superficie (001)- MnO_2 [117] y atribuido a una inestabilidad polar ferro-elástica motivada por el efecto de la superficie. Muchos sistemas presentan una geometría con cationes B descentrados y particularmente en perovskitas, se han encontrado patrones de rotación de los octaedros que en conjunto con el ordenamiento de la sub-red de cationes A, pueden destruir la simetría de inversión [210]. Nuestros resultados están en acuerdo con la Ref. [117], en particular el *buckling* superficial alcanza $0.2 \text{ \AA}$ utilizando la sobrecapa de átomos *ghost*. En el *slab* con plano terminal LaSrO reportamos el mismo fenómeno, sin embargo la magnitud del *buckling* es menor ($< 0.1 \text{ \AA}$) y el sentido es inverso, desplazándose los iones Mn hacia el centro del *slab*. Estos dos resultados, una menor magnitud y sentido inverso del desplazamiento, puede ser entendido por la ruptura de la simetría translacional en la superficie y la polaridad de los planos $\text{MnO}_2^{-0.7}$ y $\text{LaSrO}^{+0.7}$. En el caso de la terminación MnO_2 , los Mn superficiales no tienen un plano inmediato superior LaSrO que compense la polaridad y el ion Mn^{3+x} siente la repulsión electrostática del plano LaSrO inmediatamente debajo. Contrariamente, cuando el plano terminal es LaSrO , el plano sub-superficial MnO_2 tiene un entorno como la estructura de volumen teniendo en cuenta los planos primeros vecinos. La ausencia del plano $\text{MnO}_2^{-0.7}$ encima del plano terminal LaSrO que atrae al ion Mn^{3+x} es un efecto de menor orden y conlleva al mismo a desplazarse hacia dentro del *slab*. La contribución electrostática podría explicar en parte las tendencias observadas, pero en la superficie MnO_2 también debemos tener en cuenta el cambio en las ocupaciones electrónicas de los sub-niveles 3d del Mn.

La proyección de la densidad de estados electrónica y el perfil del potencial electrostático capa por capa de los *slabs* revela la presencia de un dipolo eléctrico interno y un mecanismo de transferencia de carga hacia la superficie para suprimir la polaridad de las mismas, que aunque imperfecto produce un dopaje local con huecos (electrones)

en la superficie MnO_2 (LaSrO) y modifica la valencia nominal de los iones Mn superficiales. Esta compensación de carga intrínseca competiría con la compensación de carga por segregación de Sr, considerada en estudios previos como una fuerza impulsora para la difusión hacia la superficie del dopante [211]. Simultáneamente, la modificación del entorno cristalino en el *slab* con terminación MnO_2 (de octaédrico a piramidal cuadrado) y el *buckling* presente conducen a una reconstrucción orbital, es decir una ocupación preferencial del orbital $d_{z^2-r^2}$ y un vaciamiento del orbital $d_{x^2-y^2}$ que solapa con los orbitales $p_{x,y}$ de los oxígenos coplanares. La modificación de la ocupación orbital tiene consecuencias drásticas en el acoplamiento ferromagnético entre átomos de Mn, manifestadas por la reducción prácticamente en un orden de magnitud entre la configuración FM y SF estudiadas, con respecto al volumen. El efecto del Sr, aquí contemplado a través de su segregación hacia la superficie, es el mismo que el visto en el volumen de LSMO, suprimiendo las interacciones ferromagnéticas. Sin embargo, la variación de la concentración local del dopante contribuye a la diferencia de energía entre los ordenamientos magnéticos estudiados en el orden de $\sim 0.04 \text{ eV}$.

La determinación de la energía de formación de una vacancia de oxígeno a distintas profundidades del *slab*, muestra dos comportamientos opuestos en función del plano terminal expuesto sobre la superficie. Una mayor concentración local de Sr favorece la formación de vacancias de oxígeno, en línea con lo reportado en el volumen de LSMO. Las diferencias de energía de formación al variar la concentración superficial de Sr ($0 < x_s < 0.5$) están acotadas al rango $0.3\text{-}0.5 \text{ eV}$ en la terminación MnO_2 y $0.1\text{-}0.2 \text{ eV}$ en LaSrO , respectivamente. En el caso del plano terminal LaSrO , es posible considerar este un efecto de segundo orden comparado con la posición del sitio vacante. Sin embargo en el caso del *slab* MnO_2 , una gradiente de composición de Sr puede estabilizar mejor una vacancia de oxígeno en un plano LaSrO sub-superficial o incluso el plano MnO_2 subsiguiente. Por otro lado, nuestros resultados indican que la segregación de Sr hacia la superficie no está favorecida en el *slab* pristino con terminación MnO_2 . La presencia de vacancias de oxígeno puede resultar una fuerza impulsora de la segregación. El resultado más notorio para destacar es la diferencia en la energía de formación superficial y en el volumen de LSMO, negativa (positiva) para la terminación MnO_2 (LaSrO) y del orden de $\sim 1.2 \text{ eV}$. Esto permite suponer una diferencia dramática en la concentración de vacancias de oxígeno en la superficie, en función de la terminación de la película delgada de LSMO. Lee *et al.* [212] han reportado valores similares mediante cálculos *ab-initio* e introduciendo consideraciones termodinámicas estiman una concentración 10^6 veces mayor en la superficie (001)- MnO_2 de LSMO bajo condiciones de operación típicas de una SOFC.

La existencia de vacancias de oxígeno en la superficie, distribuidas aleatoriamente o a distancias que signifiquen una interacción mutua menor, no parece jugar un papel predominante en la aparición del fenómeno de *dead-layer*. Más aún, en la superficie MnO_2 las vacancias suprimen la reconstrucción orbital y disminuyen el *buckling* de los iones Mn primeros vecinos. Por otro lado, también en presencia de vacancias de oxígeno es posible identificar la marca de especies Mn^{+2} inherentemente distintas entre sí, como ha sido propuesto en estudios anteriores sobre manganitas dopadas con electrones y huecos [213, 214]. Estos cationes Mn^{+2} , emergentes por la presencia de clústers de vacancias o divacancias de oxígeno, presentan un acoplamiento ferromagnético radicalmente suprimido

con la matriz de LSMO y una tendencia clara a abrir un *gap* en el nivel de Fermi.

Para concluir este capítulo, queremos mencionar nuestro acuerdo con resultados de la bibliografía en relación a la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie de LSMO. Nuestro abordaje es preliminar, pero deja abierta la puerta a considerar simulaciones de procesos catalíticos más complejos, tomando en cuenta los fenómenos de segregación superficial de Sr, presencia de vacancias de oxígeno y configuraciones magnéticas desordenadas que como hemos visto son muy preponderantes en la superficie de LSMO.

Capítulo 6

Difusión de O en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

En este capítulo presentamos los primeros pasos para el estudio de la difusión de oxígeno en LSMO. El mecanismo de migración de oxígeno en manganitas ha sido descrito a partir del movimiento de dicho anión a través de los sitios vacantes de la estructura mediante caminos predeterminados [215, 153]. Habiendo estudiado sistemática y exhaustivamente los efectos debido a vacancias de oxígeno en el volumen de LSMO y en las distintas terminaciones expuestas de los *slabs* (001), a continuación modelamos la difusión de un anión oxígeno mediante el método *Nudged Elastic Band* (NEB, por sus siglas en inglés) tanto en el volumen como en la superficie. Para evaluar la influencia del dopaje con Sr en las barreras de migración, exploramos el mismo rango de composición $0.2 < x < 0.5$ estudiado en volumen en el Capítulo 4 y en la superficie nos limitamos a las composiciones cercanas al dopaje ideal ($x \sim 1/3$), de importancia en aplicaciones.

6.1 Introducción

Los compuestos tipo perovskita que muestran un transporte eficiente de oxígeno son claves en el desarrollo de tecnologías como por ejemplo celdas de combustible de óxido sólido, membranas de separación de gas, sensores de oxígeno, memristores, etc. Los factores dominantes que gobiernan la difusión de oxígeno a través de sitios vacantes son principalmente dos, un contenido elevado de vacancias de oxígeno (baja energía de formación) y barreras de migración reducidas. Para cuantificar la escala del efecto de la barrera de migración en el transporte iónico supongamos un material hipotético a ~ 1000 K. Una disminución en la energía de migración de 0.4 eV corresponde a un incremento de cien veces en la conductividad iónica y a una reducción en la resistencia específica del área catódica [216] también de cien veces si la barrera se reduce 0.2 eV más. Estudios previos [217] han indicado una relación estrecha entre barreras de migración bajas y enlaces metal-ligante débiles, caracterizados a partir de la energía de formación de una vacancia de oxígeno y la posición energética de la banda p del oxígeno. La correlación entre la energía de formación de una vacancia de oxígeno y la barrera de migración se puede entender desde el punto de vista fisico-químico considerando que una menor energía de formación implica una mayor facilidad para romper los enlaces entre el catión metálico y el oxígeno, lo que constituye una etapa fundamental en el proceso de difusión de un ion O desde un sitio cristalino a

otro. A partir del trabajo de la Ref. [217] adaptamos la Fig. 6.1, en la cual resaltamos resultados DFT de los autores y de literatura experimental adicional correspondientes a energías de migración en LSMO. Las barras de error indican la dispersión en los valores obtenidos mediante cálculo, atribuida a la posición del elemento dopante en el camino de migración ($\sim 0.3\text{ eV}$) y a errores no-sistemáticos por efecto del tamaño de la supercelda del orden de $\sim 0.1\text{ eV}$. Es notable la dispersión entre los datos experimentales en LSMO y la diferencia con los valores calculados para el compuesto LaMnO_3 , lo que puede sugerir un rol del dopaje en el mecanismo de transporte debido a la introducción de huecos en la estructura electrónica [153]. En otros sistemas tipo perovskita se ha encontrado, mediante cálculos de energía total, una reducción dramática de $\sim 0.37\text{ eV}$ en la barrera de migración en función del estado de ionización de la vacancia [218]. La menor energía de migración se obtiene para el defecto en su estado de carga $+2$ (V_O^{+2}) y este resultado está en acuerdo cualitativo con experimentos que observan una movilidad favorecida de vacancias ionizadas [219, 220].

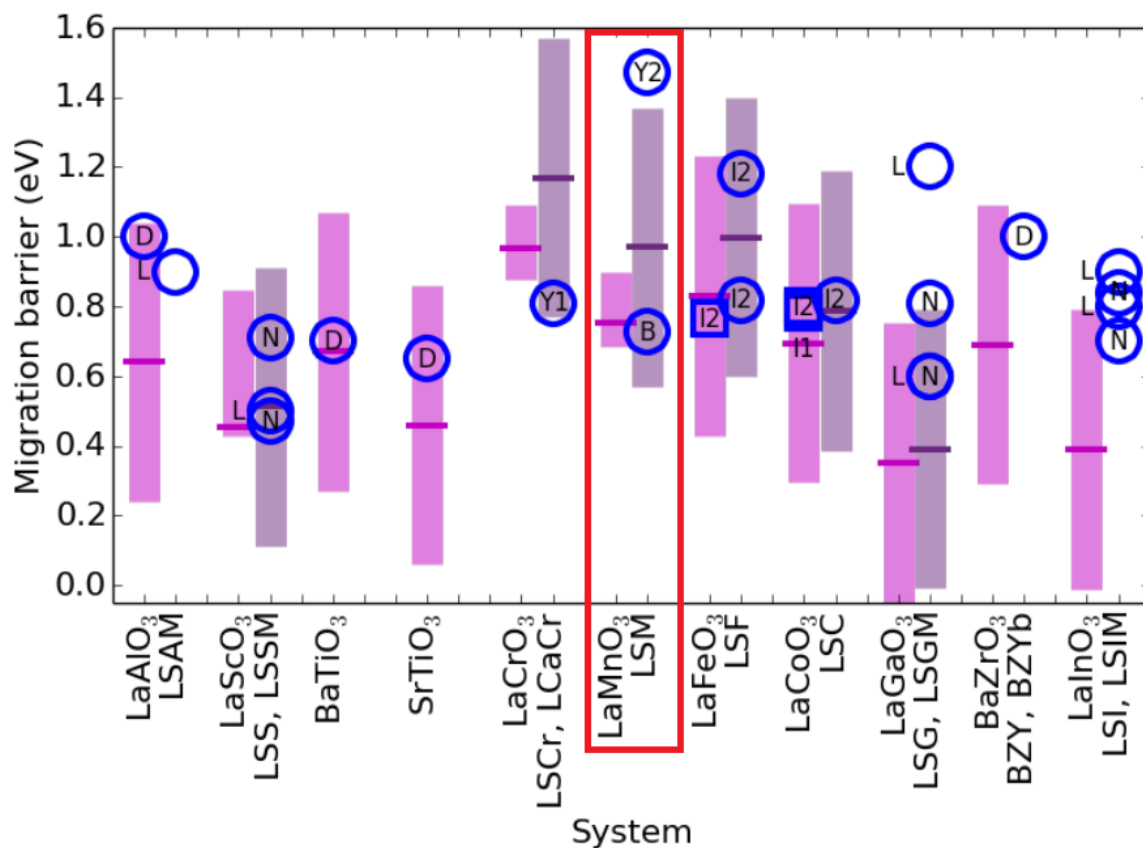


Figura 6.1: *Energías de migración iónica del oxígeno en un gráfico adaptado de la Ref. [217]. Las barras indican los valores calculados para los compuestos, AXO_3 (rosa) y $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{XO}_3$ (violeta). Los círculos azules etiquetan valores experimentales. Resaltamos el compuesto de interés de esta tesis con un recuadro rojo y las referencias relevantes. B: Ref [221]. Y2: Ref. [222].*

En las celdas de combustible de óxido sólido, el cátodo es normalmente un conductor electrónico capaz de catalizar la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus

siglas en inglés). Sin embargo, en estos casos la ORR solamente puede tener lugar en puntos que cumplen la condición de triple fase (coincidencia de la fase gaseosa, el electrodo y el electrolito) y por lo tanto debe ser altamente poroso. La limitación principal de LSMO en su aplicación como cátodo en SOFC es su reducida conductividad iónica, que puede incrementarse al sinterizarse con zirconia estabilizada con itrio (denominado comúnmente YSZ). También pueden emplearse conductores mixtos iónicos-electrónicos (MIEC, en inglés), sin embargo muchos estudios han demostrado que son inestables para largos tiempos en condiciones de operación normales. La nanoestructuración puede ofrecer una solución a las limitaciones de LSMO, como es sugerido por experimentos de difusión mediante trazadores de oxígeno que indican mayor movilidad a través de los bordes de grano que en el volumen de la muestra [84, 223]. Sacanell *et al.* [22, 224] ha reportado una mejora sustancial en las propiedades electroquímicas de cátodos de LSMO preparados a partir de nano-tubos (cilindros densos formados por la aglomeración de nano-partículas), que se comparan con valores característicos de YSZ-LSMO o MIECs. Esta introducción evidencia la importancia de estudiar la difusión de oxígeno en volumen y en superficies de LSMO, como lo haremos en este Capítulo.

6.2 Metodología de cálculo

El código QUANTUM ESPRESSO (QE) ha sido empleado en gran medida para realizar los cálculos NEB. El potencial de intercambio y correlación fue tratado dentro de la aproximación GGA. Los pseudopotenciales de las especies químicas fueron extraídos de la base de datos oficial de QE, seleccionando aquellos construídos empleando el funcional de intercambio y correlación PBE [130]. El efecto de tratar las correlaciones fuertes con el formalismo DFT + U [106] fue analizado en un caso puntual, adoptando un valor de $U = 3.5 \text{ eV}$ [132], que será discutido más adelante. Se emplearon pseudopotenciales *ultrasoft* ortonormales que reducen el valor de corte de la energía de la base de ondas planas [113]. El pseudopotencial del Mn fue generado usando la configuración atómica $3s^2 3p^6 3d^{4.5} 4s^{0.4} 4p^{0.1}$ con radios de corte 2.0 para todos los orbitales. En el caso del oxígeno, se utilizó la configuración $2s^2 2p^4$ con radios de corte igual a 1.1 para cada uno de los canales s y p. Para el Sr, la configuración de valencia para el pseudopotencial es $4s^2 4p^6 4d^1 5p^1 5p^0$ con radios de corte 1.8, 2.0, 2.2, 1.8 y 2.0 para los orbitales 4s, 4p, 4d, 5s y 5p, respectivamente. El pseudopotencial del La fue generado usando la configuración atómica $5s^2 5p^6 5d^1 6s^{1.5} 6p^{0.5}$ con radios de corte igual a 2.2 para los orbitales 5s, 5d y 6s, y 2.0 para los canales 5p y 6p restantes. Para el Mn, La y Sr se consideraron efectos relativistas, pero se descartaron interacciones espín-órbita. En los pseudopotenciales del La y el Sr, también se incluyeron correcciones no-lineales de *core*. En el estudio de estos sistemas empleamos un *cutoff* de energía para la expansión en ondas planas de 36 Ry y 288 Ry para la densidad de carga, y un mallado de puntos k de $6 \times 6 \times 6$ en el espacio recíproco para la supercelda $2 \times 2 \times 2$ de 40 átomos en los cálculos de energía total, de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [109]. Debido al mayor costo computacional de los códigos de ondas planas, no fueron estudiadas superceldas de volumen de mayor tamaño. Finalmente, empleamos el algoritmo de optimización de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [225] implementado en QE tomando como valor umbral para las fuerzas sobre

los átomos $1.10^{-3} \text{ Ry/bohr}$ ($\sim 0.026 \text{ eV/\AA}$), sin permitir la relajación de los parámetros de red. Las simulaciones NEB resultan extremadamente costosas desde el punto de vista computacional, particularmente para los estudios de superficie en los códigos de ondas planas, en donde el vacío entre *slabs* incrementa la demanda de recursos de cálculo. En consecuencia, fue necesario reducir el mallado en el espacio recíproco a $4 \times 4 \times 4$ ($4 \times 4 \times 1$) para los cálculos de volumen (superficie). Estos valores son el resultado de un estudio de convergencia considerando la migración de un ion de oxígeno manteniendo fijas las coordenadas de los restantes átomos en la caja de simulación, tal y como se ilustra en la Fig. 6.2. Esta optimización en QE nos permitió obtener un número de imágenes intermedias adecuado igual a 8, valor que se extrapoló para los cálculos de SIESTA. En este último caso, los parámetros de convergencia también fueron disminuidos: el mallado de puntos k se redujo a $6 \times 6 \times 6$ ($6 \times 6 \times 1$) para la difusión de O en volumen (superficie) y el *cutoff* para las integraciones en el espacio real a 250 Ry en todos los casos.

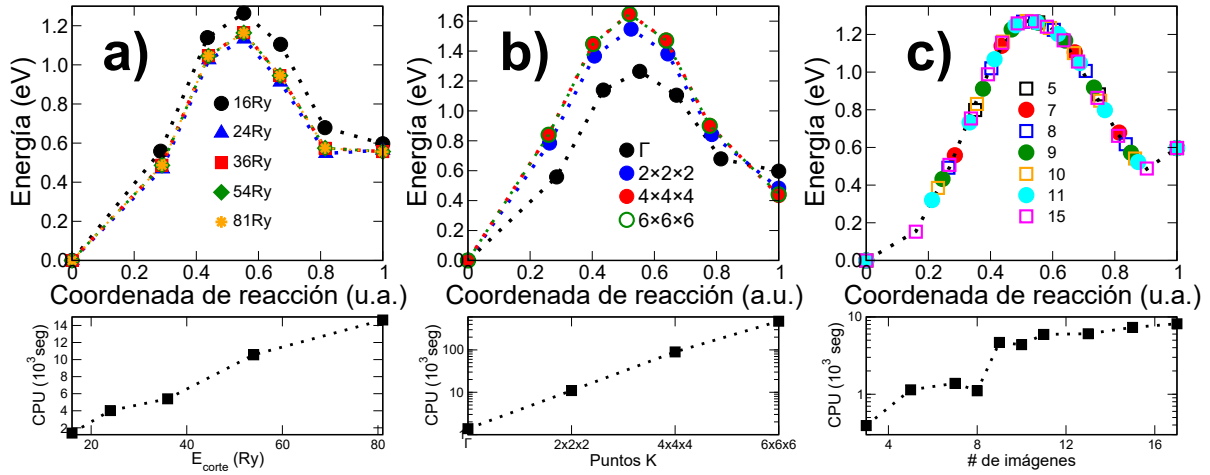


Figura 6.2: *Convergencia del algoritmo NEB. a) Barrera de difusión del O a través de la dirección [011] al incrementar el valor de E_{cutoff} . En el panel inferior, el tiempo de cálculo sigue una relación prácticamente lineal. b) Barrera de difusión del O a través de la dirección [011] al incrementar el valor del mallado de puntos k. En el panel inferior, el tiempo de cálculo sigue una relación exponencial. c) Barrera de difusión del O a través de la dirección [011] al modificar el número de imágenes intermedias. En el panel inferior se evidencia que con 8 imágenes se optimiza la paralelización del cálculo.*

6.3 Difusión de O en volumen

6.3.1 Celdas

La migración iónica en volumen fue estudiada empleando las superceldas de LSMO $2 \times 2 \times 2$ introducidas en la Sección 4.3, en las cuales removiendo un átomo de oxígeno se obtiene una concentración elevada de defectos ($\delta = 4.2\%$) y en donde es esperable que exista una interacción espuria con las imágenes periódicas. Sin embargo, consideramos que

los errores en nuestro modelo son pequeños relativos al orden de energía del proceso de difusión. Hemos explorado tres dopajes intermedios de Sr, dentro del rango completo ferromagnético metálico de LSMO ($x = 0.25, 0.375, 0.5$) a partir de la sustitución directa de cationes La por cationes Sr. Teniendo en cuenta que en las condiciones de operación de una SOFC ($500^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$), el diagrama de fase de LSMO predice una fase paramagnética en las composiciones estudiadas, también se han estudiado arreglos magnéticos con la polarización invertida de un átomo de Mn cercano al defecto con el código SIESTA. Dos direcciones de desplazamiento del anión O son posibles en la estructura compacta perovskita, una recorre la arista del octaedro definido por los oxígenos con el metal de transición encerrado en su centro, siguiendo cualquier dirección pseudo-cúbica equivalente de la familia $\langle 011 \rangle$ y la otra conecta dos sitios del oxígeno equivalentes entre octaedros adyacentes en cualquier dirección cristalográfica pseudo-cúbica de la familia $\langle 001 \rangle$. Ambas están ilustradas en el panel a) de la Fig. 6.3 mediante flechas.

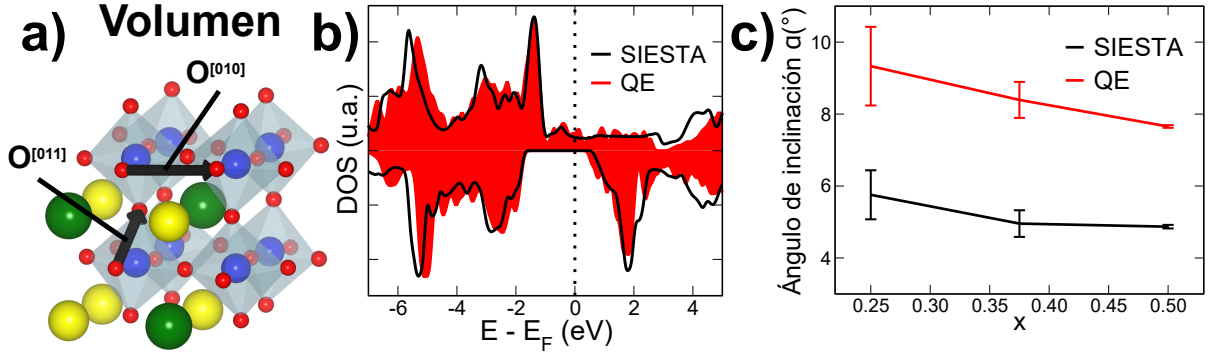


Figura 6.3: Ilustración esquemática de las trayectorias de difusión de oxígeno en LSMO y comparación de LSMO pristino con SIESTA y QE. a) Caminos en la dirección $[011]$ y $[010]$ en el volumen de LSMO indicados con flechas negras. b) DOS de LSMO pristino con composición $x = 0.375$ calculado con QE y SIESTA. c) Ángulo de inclinación en función del dopaje de Sr en superceldas de volumen $2 \times 2 \times 2$.

Los cálculos de LSMO pristino con QE y SIESTA dan resultados con un acuerdo cualitativo razonable, partiendo de estructuras idénticas y optimizando la geometría en cada caso. La comparación de la estructura electrónica puede verse en el panel b) de la Fig. 6.3 a partir de la DOS total del sistema, mientras que la distorsión de los octaedros se ha contrastado a partir del ángulo de inclinación α de los octaedros en función del dopaje de Sr (panel c) de la Fig. 6.3). Se observa un mayor grado de rotación con QE, sistemático en todo el rango de composiciones, que puede en alguna medida estar exagerado por la restricción de los parámetros de red. Sin embargo, la tendencia es la misma en el sentido que disminuye tanto su valor como la dispersión a mayores dopajes de Sr.

Por otro lado, en contraste con los resultados obtenidos con SIESTA y discutidos en el Capítulo 4, en el sistema reducido encontramos una diferencia de importancia sustancial al emplear QE: con este último el nivel de defecto asociado a la vacancia de oxígeno se localiza en el borde de la banda de conducción del canal de espín *down* incluso para los menores dopaje de Sr dentro de la región FM-metática de LSMO (ver panel I.a) de la

Fig.6.4). Por lo tanto, en todos los casos se produce el desplazamiento rígido del espectro de energías hacia valores más negativos y el incremento en la polarización total del sistema igual a $+2\mu_B$ como se reporta en estudios previos [123]. El efecto del tratamiento con GGA + U es semejante a lo discutido en la Sec. 4.6.3, que resulta en el incremento de la interacción de intercambio entre los niveles 3d del Mn aumentando el valor del *pseudo-gap* y exponiendo claramente el nivel de defecto. Los resultados con QE exponen una controversia en función de las aproximaciones empleadas y es un desafío atractivo encontrar un motivo que explique las diferencias en la descripción electrónica, en particular del sistema con defectos. Aunque no hemos profundizado en este aspecto, podemos conjeturar por ejemplo la tendencia a la localización de la densidad electrónica dependiendo de la base empleada para expandir las funciones de onda del sistema (bases localizadas *versus* ondas planas), la diferencia en el empleo de pseudo-potenciales que conservan la norma y del tipo *ultrasoft* [153] y las observadas diferencias en las optimizaciones estructurales que puedan dar lugar a cambios en la estructura electrónica.

A raíz de lo expuesto, esperamos encontrar diferencias marcadas en los cálculos NEB dentro de la región de bajo dopaje de Sr, en donde SIESTA da como resultado la ocupación del estado de defecto y el mecanismo de migración iónica puede ser distinto, como hemos mencionado en sistemas similares en función del estado de ionización del defecto [218].

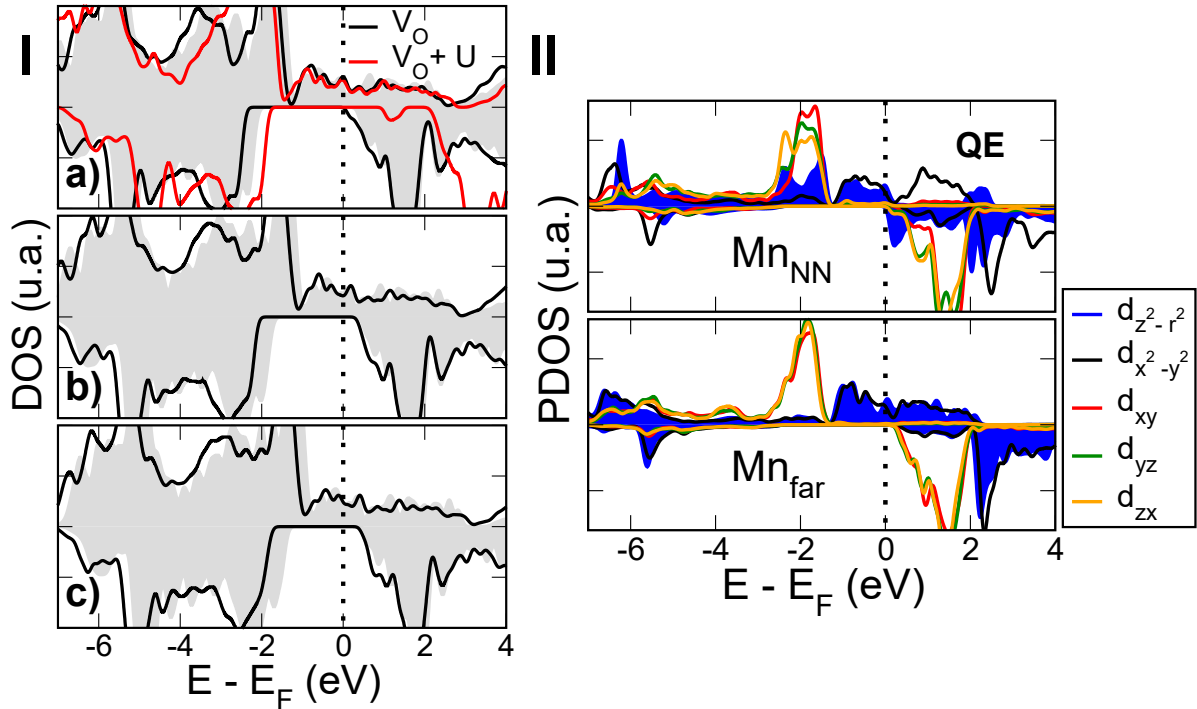


Figura 6.4: Estructura electrónica de LSMO con vacancias de oxígeno empleando QE (GGA y GGA + U). I) DOS calculada con QE para las composiciones $x = 0.25$ (a), 0.375 (b) y 0.5 (c). LSMO pristino corresponde a la región sombreada en gris. La energía de Fermi coincide con 0 eV . II) PDOS proyectada en los orbitales 3d de un Mn primer vecino de la vacancia de oxígeno (Mn_{NN}) y lejano al sitio del defecto (Mn_{far}).

6.3.2 Resultados con QE

En esta sección presentamos los resultados de la migración de oxígeno con QE en los cuales, como discutimos en la Sec. 6.3.1, la introducción de átomos de Sr sólo produce un corrimiento de los niveles de energía mientras que el estado de defecto se encuentra siempre desocupado, es decir que el defecto cede sus electrones a estados de volumen disponibles de LSMO y se comporta como un defecto ionizado. En este contexto, analizamos la influencia del dopaje de Sr en las barreras energéticas de difusión. Consideramos los efectos globales al modificar el dopaje entre $x=0.25$ y 0.5 y los efectos locales escogiendo distintos caminos de migración en la supercelda con dopaje constante $x=0.375$. En la Fig. 6.5 se muestran las energías relativas durante la migración del oxígeno. Los resultados del panel b) muestran que la difusión a través de la trayectoria siguiendo la familia de direcciones cristalinas $\langle 010 \rangle$ es altamente improbable con energías asociadas del orden de 2.4 eV . Vale la pena mencionar que en algunas perovskitas con un elevado grado de reducción ($\delta=0.5$) es posible estabilizar una fase denominada Brownmillerita, en donde la difusión de oxígeno a través de canales de conducción en las direcciones $[010]$ presenta barreras del orden $0.8\text{-}0.9 \text{ eV}$ [226]. Los distintos caminos de migración a través de direcciones $[110]$ se diferencian por el entorno de Sr a primeros vecinos del átomo de oxígeno. No hay una tendencia clara que sobresalga, salvo que la menor barrera de difusión se obtiene cuando las posiciones inicial y final son simétricas ($1\text{Sr} \rightarrow 1\text{Sr}$) y la concentración local de Sr es poca. Podemos decir que la dispersión por la no homogeneidad en la distribución de Sr representa variaciones del orden de $\sim 0.12 \text{ eV}$. En el panel a) se muestran las barreras de migración en función del dopaje global del compuesto, y aunque es notoria una reducción a partir del dopaje intermedio, estas variaciones están acotadas al rango establecido anteriormente por los efectos locales. Debemos concluir que el dopaje de Sr dentro del rango FM metálico de LSMO en volumen no contribuye apreciablemente a modificar las barreras de difusión del oxígeno.

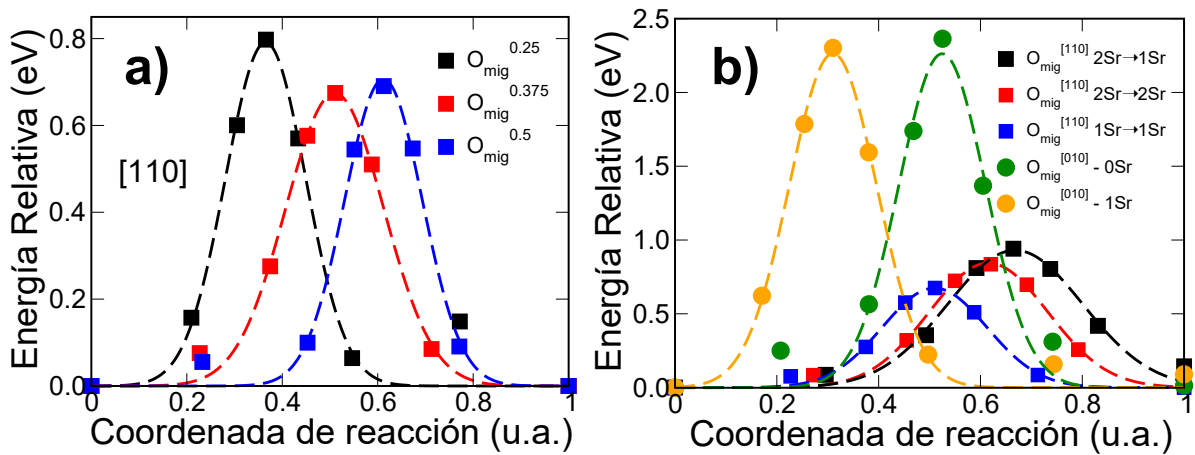


Figura 6.5: Barreras de migración del oxígeno obtenidas con QE, para diferentes entornos cristalinicos en la fase FM. a) Variando el dopaje global de Sr. b) Variando los entornos locales de Sr, a lo largo de las dos direcciones cristalográficas estudiadas. El dopaje global es $x=0.375$.

6.3.3 Resultados con SIESTA

En la Fig. 6.6 reportamos los resultados del método NEB empleando SIESTA sin orbitales *ghost* y lo comparamos con los resultados de QE. Como es de esperarse, las diferencias más importantes las encontramos en $x=0.25$ y 0.375 , para las cuales el estado fundamental (inicial y final) FM involucra la ocupación total o parcial del estado de defecto. Las barreras de migración obtenidas con SIESTA son sistemáticamente menores debido a una descripción incompleta de los estados inicial y final del camino de migración. En el estado de transición (ET), como discutiremos en detalle más adelante, el estado de defecto se vacía. Esto es parte de un fenómeno físico y no el resultado de una descripción incompleta de la base para expandir las funciones de onda. En consecuencia, la estructura electrónica del estado de transición es aproximadamente la misma, calculada tanto con SIESTA como con QE. Dado que la energía del estado inicial y final en SIESTA es mayor al estado fundamental verdadero, debido a la insuficiencia del conjunto de bases atómicas, resulta una barrera de activación más reducida.

Siguiendo el mismo argumento, podemos racionalizar la coincidencia de los valores en $x=0.5$, debido a que la introducción de huecos por el dopaje de Sr conlleva la desocupación del nivel de defecto en los estados inicial y final. Así, se hace menor la relevancia de introducir átomos *ghost* en la región del espacio vacío, consecuencia de la ausencia del ion O. Dicho de otra manera, no existen estados localizados en el espacio real que sean necesarios describir en las coordenadas de la vacancia de oxígeno.

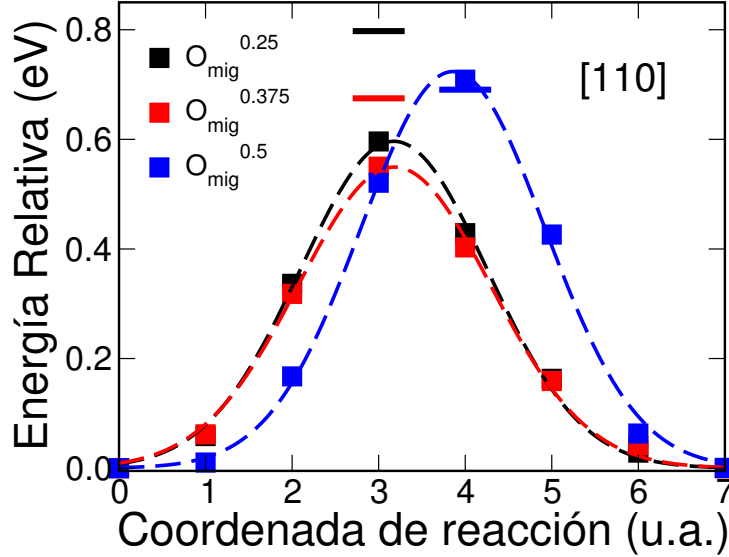


Figura 6.6: Energías relativas durante la migración de un átomo de oxígeno en función del dopaje de Sr. Trayectorias a través de la arista del octaedro de oxígeno. Los puntos fueron ajustados mediante funciones gaussianas. Cálculos con SIESTA sin el empleo de orbitales *ghost*, configuración FM. Los resultados de QE han sido incluido con líneas horizontales, respetando el código de colores para su comparación.

A partir de las consideraciones discutidas previamente, notamos que es necesario adoptar una estrategia metodológica al modelar la difusión iónica a través de sitios vacantes de

la red cristalina para lograr una descripción correcta de la estructura electrónica a lo largo del proceso de migración. En esta tesis hemos optado por incluir dos átomos *ghost* (cuyas coordenadas se fijan durante la optimización NEB) en las posiciones correspondientes al sitio vacante del estado inicial y final, respectivamente. En la Fig. 6.7 se muestra un esquema del estado inicial (E_i) y de transición (ET) incluyendo la ubicación de los orbitales *ghost* (Vo_1 y Vo_2) y los tres Mn vecinos, en la trayectoria de difusión (Mn_1 , Mn_2 y Mn_3). Tanto en el estado inicial como en el final, no esquematizado, ocurrirá un solapamiento de uno de los átomos *ghost* con el átomo de oxígeno a ser desplazado. Para evitar errores en el proceso de diagonalización durante el ciclo autoconsistente es necesario emplear una base ligeramente distinta del átomo *ghost* con respecto a la base utilizada para el átomo de oxígeno, o simplemente desplazar mínimamente la ubicación de ambos elementos. Otras estrategias son posibles, como por ejemplo extender los radios de corte de las funciones de onda de los átomos circundantes a la trayectoria de migración. Un análisis sistemático de este problema puede ser extenso y resulta fuera del alcance de esta tesis.

Para explorar las consecuencias de la ocupación del estado de defecto en la difusión del oxígeno, podemos comparar en detalle las coordenadas, propiedades electrónicas y magnéticas del sistema en los estados intermedios, focalizándonos en el régimen de bajo dopaje ($x=0.25$). En el panel a) de la Fig. 6.7 se muestra la valencia Q de los átomos de Mn primeros vecinos a la trayectoria de migración, calculada a partir de la población de Mulliken, y al momento magnético M a lo largo de la coordenada de reacción, luego de la optimización NEB con SIESTA. Se incluyen los mismos valores para los orbitales *ghost* (Vo_1 y Vo_2). Analizamos primero el escenario sin los orbitales *ghost*: el punto inicial de la coordenada de reacción se corresponde con el esquema E_i de la Fig. 6.7, la valencia de los átomos Mn_1 y Mn_3 se reduce (aumenta su carga) con respecto a un Mn de referencia en LSMO pristino al capturar los electrones cedidos por la vacancia de oxígeno situada entremedio, que ocupan estados e_g con espín mayoritario aumentando así su momento magnético a $\sim 3.9 \mu_B$. En cambio, el Mn_2 , distanciado del sitio vacante presenta valores de valencia y momento magnético más cercanos a la referencia de LSMO pristino. En el punto final de la trayectoria de migración, se presenta una situación simétrica en donde el Mn_1 y Mn_2 intercambian sus roles. En el estado de transición, indicado por una línea vertical verde continua y esquematizado (como ET) en la Fig. 6.7, la densidad electrónica total parece ser distribuida en forma homogénea ente los tres iones Mn, aunque la magnetización del Mn_3 se reduce marcadamente por el incremento de la covalencia con el oxígeno que difunde (la distancia $Mn-O_{mig}$ es $1.81 \text{ \AA}$). Si en cambio, analizamos los resultados incluyendo los orbitales *ghost* solamente hay una ligera diferencia en la valencia de los tres átomos de Mn en el punto inicial de la coordenada de reacción, debido a que la carga electrónica extra debido a la vacancia de oxígeno se proyecta en el átomo *ghost* Vo_2 . El intercambio de roles es el mismo que el descrito en el análisis sin *ghosts*, en este caso entre el Mn_1 y el Mn_2 y entre Vo_1 y Vo_2 . La valencia y el momento magnético del Mn_3 permanecen sensiblemente constantes durante el proceso de migración. El estado de transición se asemeja notablemente al caso sin orbitales *ghost* con equipartición de la densidad electrónica extra entre los manganesos Mn_1 , Mn_2 y Mn_3 , y es razonable porque vemos un vaciamiento de los mismos en las poblaciones de Mulliken. En el panel b) de la Fig. 6.7 mostramos las diferencias en el cálculo NEB, empleando SIESTA sin incluir los orbitales *ghost* obtenemos una barrera de migración $\sim 0.6 \text{ eV}$ subestimada en relación a

valores de literatura.

El cálculo con QE arroja una barrera energética de ~ 0.8 eV, coincidente con los valores reportados previamente y que podemos correlacionar con la migración de un defecto ionizado (V_O^{+2}). Por otro lado, el cálculo con SIESTA que incluye los orbitales *ghost* da una barrera de migración de ~ 1.3 eV. Este resultado novedoso podría explicar algunos valores experimentales que todavía están sujetos a debate. Un mecanismo posible para explicar lo que sucede es considerar que la migración de un átomo de oxígeno hacia un sitio vacante en LSMO con bajo dopaje de Sr implica la migración en sentido contrario de la carga electrónica localizada en dicha vacancia, y como este estado de defecto consituye un *singlete*, debe darse un proceso de inversión de espín del electrón *down* que le permita ocupar estados deslocalizados y transferirse al sitio vecino. Por lo tanto, en la barrera de migración está siendo valorada la energía de activación del proceso de difusión iónica y la energía necesaria para invertir la polarización electrónica. El momento magnético total del sistema para todas las coordenadas intermedias (panel inferior de la Fig. 6.7.b) está en acuerdo con esta conjetura, sin embargo mayor validación del modelo es necesaria. Finalmente, en el panel c) de la misma figura observamos que la trayectoria seguida por el átomo de oxígeno prácticamente coincide en los cálculos con QE y SIESTA sin orbitales *ghost*, dando cuenta de que la estructura está bien descrita si estamos ante un defecto ionizado y el desacuerdo proviene de la estimación de la energía de los estados inicial y final. La proyección de la trayectoria es distinta al introducir los orbitales *ghost*, porque la geometría y las fuerzas en el sistema cambian marcadamente en caso de tener el estado de defecto ocupado como ya fue ampliamente discutido.

Considerando que en condiciones típicas de operación de una SOFC (1000 K y $0.2 p_{\text{atm}}$) la manganita es paramagnética (de acuerdo a su diagrama de fases), sumado a la presencia de vacancias de oxígeno esperable en una atmósfera reductora (las cuales suprimen el acoplamiento FM), es interesante explorar el proceso de migración para arreglos de los momentos magnéticos de los átomos de Mn no acoplados ferromagnéticamente. Guiándose por el esquema E_i de la Fig. 6.7, si se invierte la polarización del Mn_1 la configuración inicial es un estado de baja energía (al menos tomando el límite de alta concentración de vacancias) en donde el acoplamiento anti-ferromagnético con el Mn_3 está mediado por la vacancia de oxígeno y el acoplamiento ferromagnético entre el Mn_2 y el Mn_3 se da a través de un átomo de oxígeno. Sin embargo, la posición final corresponde a la situación inversa (suponiendo fijas las polarizaciones de los átomos de Mn) en donde el par de átomos de Mn con los momentos magnéticos anti-paralelos están mediados por un átomo de oxígeno y los Mn acoplados ferromagnéticamente lo hacen a través de una vacancia de oxígeno. Este estado es esperable que sea de mayor energía y la barrera de migración sería sensiblemente asimétrica. El mismo razonamiento lleva a conclusiones idénticas si se invierte el Mn_2 . Por otro lado, invertir la polarización del Mn_3 da como resultado posiciones inicial y final simétricas en cuanto a las interacciones magnéticas, es decir que logramos desacoplar las coordenadas atómicas y las coordenadas de espín. Recordemos que en el Capítulo 4 hemos visto que para el caso SF el estado de defecto tiene naturaleza anti-enlazante, contrariamente al caso FM, y por lo tanto es esperable una densidad electrónica poco significativa en la posición de la vacancia (ver Fig. 4.10). Los electrones cedidos por el oxígeno removido son capturados por los manganos primeros

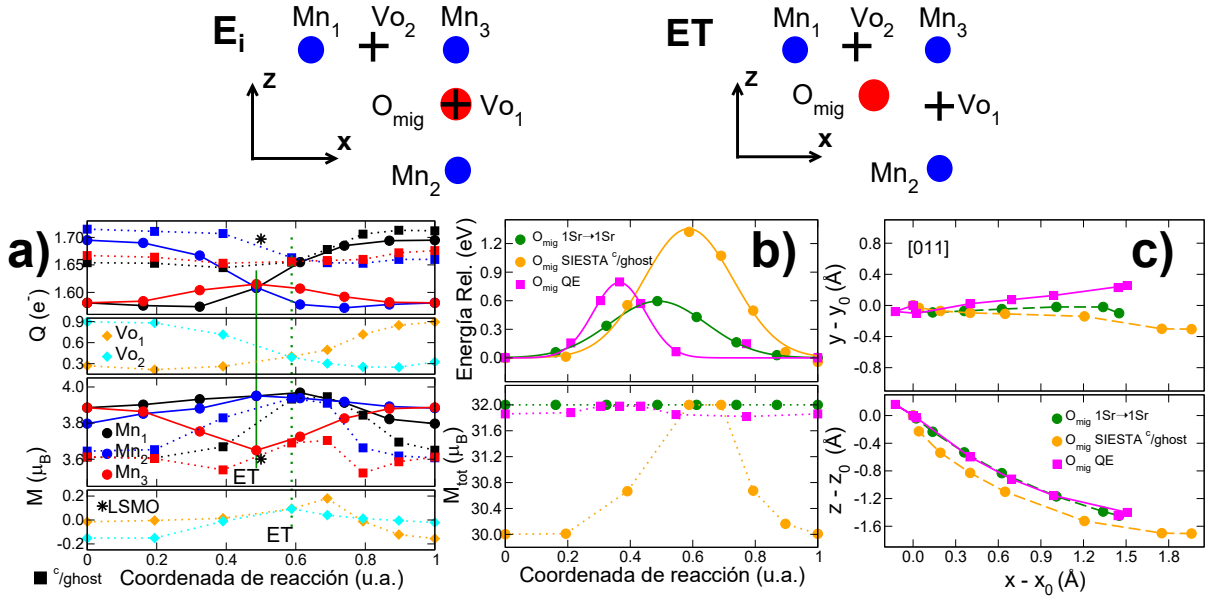


Figura 6.7: Comparación del cálculo NEB de la difusión iónica a lo largo de la dirección $[110]$ en el volumen de LSMO con $x = 0.25$. Esquema del estado inicial (E_i) y el estado de transición (ET), indicando los átomos (Mn_1 , Mn_2 , Mn_3) y orbitales ghost (Vo_1 y Vo_2) próximos en las imágenes intermedias de la migración. a): Carga electrónica (Q) y momento magnético (M). Los círculos (cuadrados) y líneas continuas (punteadas) corresponden a SIESTA sin (con) orbitales ghost. b) Energía relativa y momento magnético total (M_{tot}) en función de la coordenada de reacción con SIESTA y QE. c) Coordenadas proyectadas del camino de migración NEB, con las distintas metodologías. * valores de referencia de LSMO pristino.

vecinos (en la posición inicial los iones Mn_1 y Mn_3) y ocupan principalmente estados disponibles e_g mayoritarios y minoritarios, respectivamente. El mecanismo presentado anteriormente, en donde un electrón debe invertir su momento magnético para ocupar un estado deslocalizado y transferirse a otro sitio simultáneamente a la migración iónica del O no aplica en este caso, debido a que el electrón transferido del Mn_1 al Mn_2 ocupa durante todo momento un estado de la banda dispersiva en el canal mayoritario. En cualquier caso, aún existe una transferencia electrónica adicional al movimiento iónico, del Mn_1 al Mn_2 . Que la barrera de migración tenga un valor intermedio entre el caso más favorable, que corresponde al arreglo FM con el estado de defecto enlazante desocupado, y el más desfavorable en donde el estado de defecto está ocupado, está en consonancia con nuestras interpretaciones.

En la Fig. 6.8 se presenta el análisis de la estructura electrónica en el estado de transición luego de la optimización de la trayectoria de migración mediante el algoritmo NEB. La PDOS de los átomos de manganeso (paneles a, b y c) muestra características equivalentes a las discutidas en el Capítulo 4 en la configuración SF, es decir que no existen diferencias relevantes con el estado inicial o final del proceso de migración. En esta situación podemos pensar que en el sistema existen dos vacancias de oxígeno, intermediarias entre iones Mn acoplados anti-ferromagnéticamente ($Mn_1 - Vo_2 - Mn_3$ y $Mn_2 - Vo_1 - Mn_3$) y un ion O intersticial (O_{mig}). En el panel d) y e) mostramos la PDOS del átomo de oxígeno

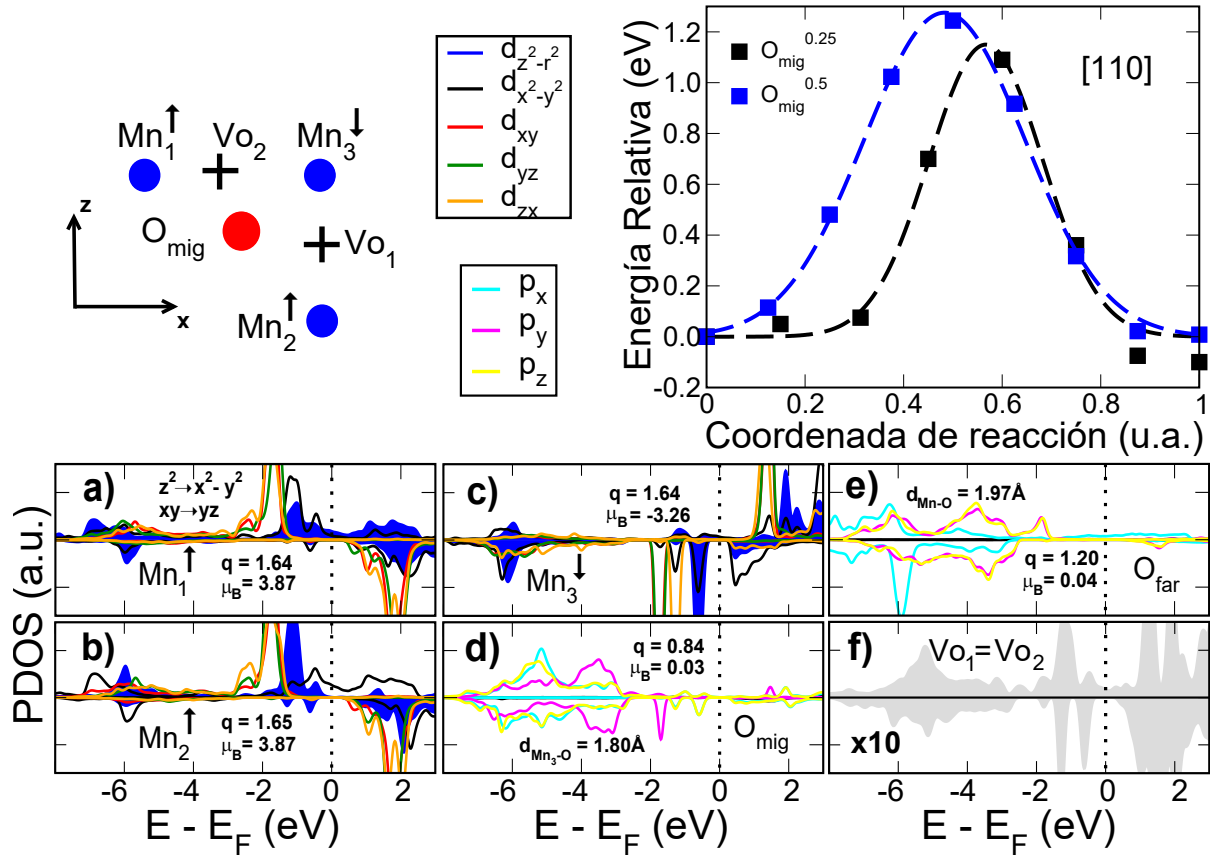


Figura 6.8: Estructura electrónica del ET para un arreglo SF de los átomos de Mn. a-c) PDOS proyectada en los orbitales 3d del Mn. d-e) PDOS en los orbitales 2p del oxígeno. f) DOS en los orbitales ghost, en una escala 10:1. Arriba a la izq.: esquema del estado de transición con la identificación de los átomos relevantes. Arriba la derecha: Energía relativa en función de la coordenada de reacción luego de la optimiación NEB para dopaje bajo ($x = 0.25$) y alto ($x = 0.5$) de Sr.

en la posición intersticial y un átomo lejano de referencia en el volumen de LSMO (O_{far}), en donde se muestra la carga correspondiente del primero determinada por las poblaciones de Mulliken. Es aceptable considerar que el oxígeno al difundir adopta un estado de oxidación que refleja una especie $\text{O}_{2,\text{mig}}^-$. Finalmente, en el panel inferior derecho vemos las energías relativas en función de la coordenada de reacción, para baja y alta concentración de Sr. La barrera de migración no difiere significativamente con el dopaje de Sr, a diferencia del caso FM en donde hay una modificación marcada de la estructura electrónica. La altura está en el orden $\sim 1.1 - 1.2$ eV en acuerdo con la descripción cualitativa del proceso.

6.4 Difusión de O en la superficie

6.4.1 *Slabs* 001

Para estudiar el proceso de migración aniónica en la superficie de LSMO, se ha empleado la simulación con *slabs*. Nos enfocamos en la superficie con orientación cristalina (001), teniendo en cuenta los dos planos terminales que pueden existir en este plano de corte, LaSrO y MnO₂. Para los cálculos con SIESTA se usaron los *slabs* simétricos no estequiométricos más finos (6L), descritos en la Sec. 5.2. La difusión de oxígeno se estudió sobre una de las superficies del *slabs*, permitiendo la optimización de todas las coordenadas atómicas y manteniendo constante el valor de los parámetros de red en el plano *ab*. Con respecto a los cálculos con QE, debemos mencionar nuevamente que el mayor costo computacional de este código hizo necesario recurrir a simplificaciones del sistema como se muestra en los *slabs* de la Fig. 6.9 a) y b) con terminación LaSrO y MnO₂, respectivamente. Ambos son asimétricos y por lo tanto estequiométricos. La difusión se estudió sobre una de las superficies, mientras que en el extremo contrario se restringió el movimiento de una serie de planos atómicos para conservar la estructura de volumen. El tamaño de estos *slabs* consistente con el decaimiento de las distorsiones estructurales motivadas por el estado de superficie (ver Fig. 5.3). En la Tabla 6.1 recopilamos una serie de parámetros característicos de cada caso.

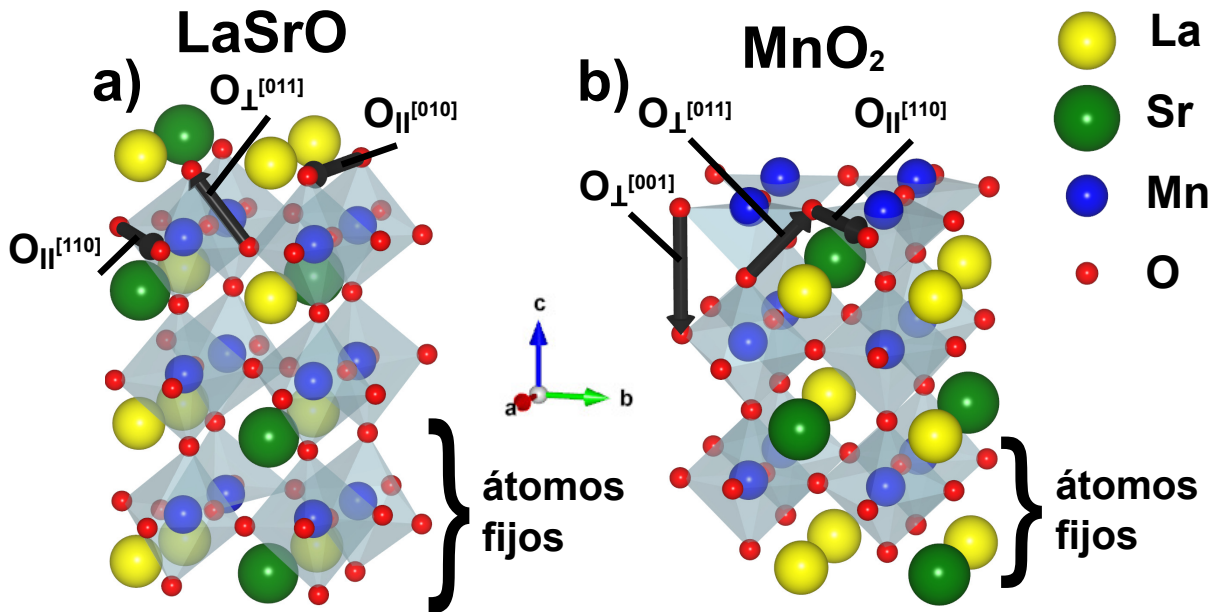


Figura 6.9: Ilustración esquemática de las trayectorias de difusión de oxígeno sobre la superficie de LSMO. a) Caminos para estudiar la difusión en planos superficiales del slab con terminación LaSrO (QE). b) Idem para el slab con plano terminal MnO₂ (QE). Se indican las capas que se mantienen fijas durante el algoritmo NEB con estructura de volumen. La identificación de las especies químicas puede verse arriba a la derecha del esquema. La metodología del cálculo es diferente con el código SIESTA, pero las trayectorias estudiadas son las mismas.

	Tipo	Terminación	Átomos	Estequiometría
SIESTA	Simétrico	MnO_2	112	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$
	Simétrico	LaSrO	128	$\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$
QE	Asimétrico	$\text{MnO}_2/\text{Vol.}$	60	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$
	Asimétrico	$\text{LaSrO}/\text{vol.}$	68	$\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$

Tabla 6.1: *Caracterización de los slabs utilizados en los cálculos NEB con SIESTA y QE. En los cálculos con QE, se han fijado dos planos LaSrO y un plano MnO_2 (slab LaSrO) y un plano LaSrO más un plano MnO_2 (slab MnO_2).*

6.4.2 Resultados con QE y SIESTA

En esta sección presentamos los cálculos NEB de los procesos de migración iónica del O en la superficie de LSMO, contemplando los distintos planos terminales (MnO_2 o LaSrO) y las trayectorias esquematizadas en la Fig. 6.9. Consideramos estos resultados una primera aproximación al problema, dado que es esperable que la superficie de energía potencial en la interfaz con el vacío sea una función extremadamente compleja y la determinación correcta del camino de migración podría requerir algoritmos más sofisticados de exploración de la PES [227]. Es fácil imaginar una evolución en función de la coordenada de reacción que de lugar a diagramas asimétricos, debido a la diferente estabilidad relativa de las vacancias de oxígeno en función de la profundidad desde la superficie. En el caso de las trayectorias que conectan planos LaSrO y MnO_2 (por ejemplo la indicada como $\text{O}_{\perp}^{[011]}$ en la Fig. 6.9), nos encontramos con una diferencia adicional en la referencia de energía entre el punto inicial y final por la interacción espuria entre imágenes periódicas del defecto en el plano MnO_2 (ver Sec. 5.5). Como último factor a tener en consideración, los puntos extremos de un camino de migración dejan de ser equivalentes debido al dopaje con Sr, que modifica el entorno a primeros vecinos con la consecuente dispersión en la energía de formación discutidas en capítulos anteriores. En la Fig. 6.10 resumimos los resultados de los cálculos NEB con QE.

Los caminos de migración paralelos a la superficie MnO_2 , curvas negra y verde de la Fig. 6.10.a) revelan la asimetría discutida. En el primer caso, los puntos inicial y final tienen un entorno de Sr distinto. Podemos analizar el movimiento de la vacancia de oxígeno, inverso al del ion: la vacancia en el estado inicial no tiene ningún Sr primer vecino, mientras que alcanza en el estado final una posición con un átomo de Sr en su esfera de coordinación más cercana. Nuestros cálculos de energía total del Capítulo 6 muestran que las vacancias de oxígeno situadas en planos MnO_2 son menos estables en regiones clusterizadas de Sr (esta regla es general, excepto en composiciones globales intermedias en donde la cercanía de Sr favorece la desocupación del estado de defecto reduciendo drásticamente la energía de formación), y encontramos diferencias de energía de aproximadamente 0.2 eV. En el segundo caso, las posiciones inicial y final tienen exactamente

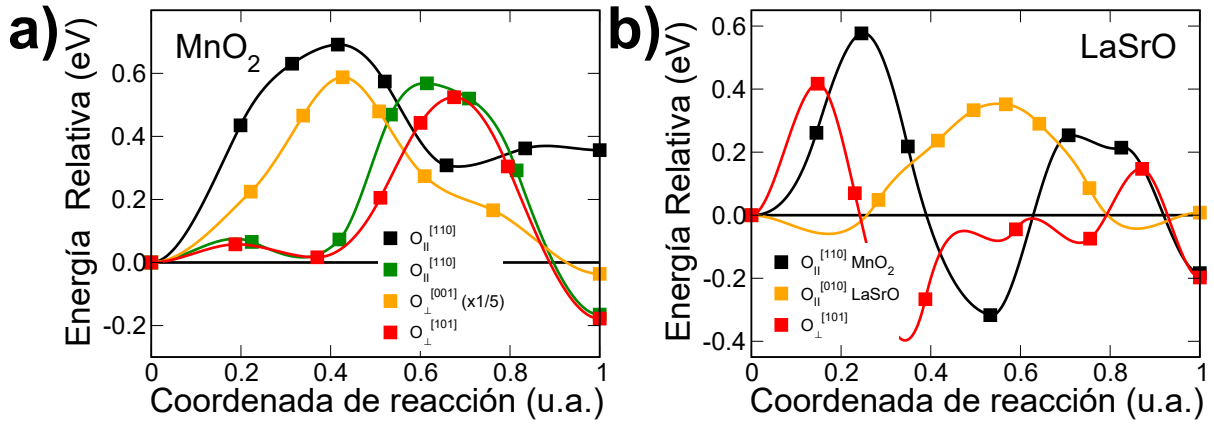


Figura 6.10: *Difusión de oxígeno en la superficie de LSMO con QE. a) Energía relativa en función de la coordenada de reacción de distintos caminos de migración en la superficie MnO₂. Los valores de $O_{\perp}^{[001]}$ se han representado en una escala 1:5 para una mejor visualización de la figura. b) Idem en la superficie LaSrO. El caso $O_{||}^{[110]}$ MnO₂ corresponde a un camino paralelo a la superficie en el plano sub-superficial MnO₂.*

el mismo entorno químico, es decir la misma cantidad de átomos de Sr a distancias de primeros vecinos. Por lo tanto, debemos adjudicar la diferencia también del orden de 0.2 eV a factores estructurales que son variables en ambos sitios, como el ángulo de enlace, la inclinación del octaedro, el *buckling* de los átomos de Mn, etc. Esta dispersión en energía probablemente esté presente también en el primer caso discutido, y así es posible dar cuenta de la variación prácticamente de 0.4 eV entre el valor 0 y 1 de la coordenada de reacción. Tomando en cuenta los factores anteriormente mencionados, podemos acotar las barreras de migración paralelas a la superficie MnO₂ entre $0.3 \text{ eV} < \Delta E_{\text{mig}} < 0.7 \text{ eV}$. En la difusión de oxígeno cuasi-perpendicular a la superficie, a lo largo de la arista de un octaedro de oxígenos ($O_{\perp}^{[101]}$, curva roja de la Fig. 6.10.a) deberíamos corregir el punto inicial correspondiente a tener la vacancia en el plano superficial MnO₂, por la interacción espuria entre imágenes periódicas ($\Delta E_{\text{for}}^{\text{int}} = 0.15 \text{ eV}$), resultando una curva más simétrica y una barrera de migración asociada de $\sim 0.7 \text{ eV}$. La migración estrictamente perpendicular a la superficie ($O_{\perp}^{[001]}$, curva amarilla de la Fig. 6.10.a) refleja una barrera energética sensiblemente elevada de 2.9-3.1 eV. Incluso por encima de la migración en volumen a través de direcciones de la familia $\langle 010 \rangle$. En el *slab* con terminación LaSrO debemos remarcar que la migración paralela a la superficie, en este caso a lo largo de una dirección $[010]$ ($O_{||}^{[010]}$, curva amarilla de la Fig. 6.10.b) que como discutimos hasta ahora estaba sensiblemente desfavorecida, converge a un diagrama NEB muy simétrico y con una energía de activación del proceso de 0.35 eV. Los resultados de la optimización NEB para la migración de oxígeno paralela a la superficie en el plano MnO₂ ($O_{||}^{[010]}$, curva negra de la Fig. 6.10.b) muestran la complejidad de la superficie de energía potencial. Particularmente, en el punto de mínima energía para la coordenada de reacción ~ 0.5 el oxígeno ha migrado hasta el estado final y los siguientes estadios del sistema involucran distorsiones cooperativas de los octaedros de oxígeno sin el movimiento apreciable de la especie difusiva. Por lo tanto, es más correcto tomar como barrera de migración el valor 0.76 eV entre

el estado de transición y el punto de mínima energía. La simetría nuevamente responde a la diferencia en el entorno químico de la vacancia en la posición inicial y final. En este caso, la diferencia de energía es aún mayor a 0.2 eV porque el número de cationes Sr es mayor (dos átomos de Sr en la posición inicial y ninguno en la configuración de mínima energía). El mismo inconveniente sucede en el caso de la migración perpendicular a la superficie ($\text{O}_{\perp}^{[101]}$, curva roja de la Fig. 6.10.b). El estado de transición se alcanza en la segunda imagen intermedia y el estado final en la imagen número 4 (coordenada de reacción ~ 0.4). La corrección por interacción también debe tenerse en cuenta en este caso ($\Delta E_{\text{for}}^{\text{int}} = 0.15 \text{ eV}$), reduciendo la energía del estado final con la vacancia de oxígeno en el plano MnO_2 sub-superficial. La energía de activación del proceso más desfavorable, es decir la difusión del oxígeno hacia dentro del *slab* tiene un valor de $\sim 0.83 \text{ eV}$, luego de aplicar las correcciones.

6.5 Discusión y Conclusiones

Las manganitas dopadas con Sr en la composición típica $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, son empleadas en forma extendida como cátodos de SOFC debido a su elevada conductividad electrónica, excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) y compatibilidad mecánica y química con los electrolitos sólidos basados en zirconia estabilizada con itria. La optimización en su empleo como electrodo depende críticamente de la comprensión del mecanismo que gobierna la ORR y de la maximización de los sitios activos de reacción. En este sentido, una serie de investigaciones postulan que la reacción está limitada a los sitios de fase triple (contacto directo entre el electrodo, el electrolito y la fase gaseosa) [228]. Esta restricción es esperable para grandes sobre-potenciales catódicos [229] y para electrodos densos, en donde la contribución de la difusión a través del volumen del electrodo es fundamental en la cinética de las reacciones electroquímicas. En LSMO, valores dispersos de energía de activación de la difusión iónica, entre $\sim 0.7 \text{ eV}$ [221] hasta $\sim 1.5 \text{ eV}$ [222] han sido reportados. De igual manera, en perovskitas más complejas del tipo $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_3$ se encuentran valores dentro del rango $1.2 \text{ eV} < E_a < 1.6 \text{ eV}$ pero también valores extremos de $\sim 0.8 \text{ eV}$ y $\sim 2.6 \text{ eV}$ en función de la concentración de dopaje x e y [230]. Yasuda *et al.* [222] han estudiado la difusión química en LSMO en una región con deficiencia de oxígeno mediante experimentos de relajación de conductividad eléctrica. Su análisis a partir de un modelo de defectos propuesto por van Roosmalen y Cordfunke [231] da cuenta de dos regímenes en función de la presión parcial de oxígeno. A bajas p_{O_2} las vacancias de oxígeno se encuentran ancladas en un clúster neutral $\langle \text{Mn}'_{\text{Mn}} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Mn}'_{\text{Mn}} \rangle$ (notación de Kröger-Vink [76]) y la difusión iónica requiere mayores energías de activación. Contrariamente, a mayores p_{O_2} las vacancias de oxígeno se encuentran libres y el coeficiente de difusión medido a 1000°C se compara con los altos valores reportados para perovskitas conductoras mixtas típicas como las soluciones sólidas basadas en LaCoO_3 y LaFeO_3 [232]. Nuestros resultados con SIESTA, en donde la ocupación del estado de defecto se modifica en función del contenido de Sr, se ajustan perfectamente a los modelos propuestos para explicar los coeficientes de difusión química medidos.

Para concluir, los resultados preliminares de la migración superficial de oxígeno en

LSMO muestran una tendencia favorable a reducir la energía de activación del proceso ($\Delta E_{\text{mig}} \sim 0.7 \text{ eV}$). En la superficie MnO_2 , el camino a través de direcciones $[001]$ perpendiculares a la superficie tiene una barrera energética elevada, por lo tanto concluimos que la migración va a ocurrir a través de la arista de los octaedros de oxígeno y vemos que la migración en el plano o en forma cuasi-perpendicular involucra energías del mismo orden. Sobre la superficie LaSrO es notable la disminución dramática de la barrera de migración paralela al plano en direcciones del tipo $[100]$ o $[010]$, en donde encontramos un valor del orden $\sim 0.4 \text{ eV}$ en comparación con la referencia de volumen (2.4 eV). Esto indica que la etapa limitante del mecanismo de reducción de oxígeno en la superficie LaSrO depende predominantemente de la menor concentración de vacancias de oxígeno superficiales, debido a su elevada energía de formación.

Capítulo 7

Conclusiones generales y perspectivas

En este capítulo final queremos destacar los resultados y conclusiones más relevantes de esta tesis. Organizamos el raconto de los resultados de la misma manera en que se estructuraron los capítulos de esta tesis, comenzando por LSMO en volumen, posteriormente la superficie y para concluir, la difusión iónica en volumen y superficie.

LSMO en volumen

- El empleo de la aproximación GGA con el potencial de correlación e intercambio de Wu-Cohen y una base de orbitales numéricos optimizados para el La, Sr, Mn y O reproducen en forma correcta la estructura cristalina y las bandas electrónicas del volumen de LSMO para el rango de composiciones $0.2 < x < 0.5$. En particular, un estado medio-metálico con distorsiones Jahn-Teller dinámicas y un fuerte acoplamiento ferromagnético de la sub-red de cationes Mn es verificado mediante cálculos de energía total de distintas configuraciones magnéticas, consistente con el diagrama de fases de LSMO en función de la concentración de dopante. La introducción de la interacción de Hubbard mediante el parámetro U produce principalmente un desplazamiento en energía de los estados t_{2g} de los Mn y un aumento de los parámetros de red de equilibrio. Esto tiene como consecuencia el incremento del valor del *pseudo-gap* y adicionalmente, un valor mayor del momento magnético de los iones Mn, sin embargo los cálculos GGA muestran un mejor acuerdo con los resultados experimentales.
- La introducción de vacancias de oxígeno en LSMO revela un mecanismo que contribuye a debilitar las interacciones ferromagnéticas y posibilita, por lo tanto, configuraciones anti-paralelas de los momentos magnéticos de los átomos de Mn en el volumen del sistema reducido. Este resultado puede contribuir a la explicación de transiciones a fases antiferromagnéticas, que fueron observadas en diversos experimentos en presencia de defectos. Encontramos que la inversión de la magnetización de un Mn próximo a una vacancia es producto de una inestabilidad electrónica que emerge cuando el estado de defecto, se sitúa en el entorno cercano a la energía de

Fermi. Este estado tiene características enlazantes y cuando se encuentra ocupado produce una contracción local de la red cristalina, acercando los átomos de Mn vecinos. Un trabajo reciente en películas delgadas monolíticas de LSMO, crecidas en una atmósfera reducida de oxígeno, muestra una contracción del parámetro de red que coincide con un entorno localmente empobrecido de Sr. Nuestros resultados brindan una interpretación satisfactoria a estas observaciones experimentales.

- Existe una dependencia de la energía de formación de las vacancias de oxígeno con el dopaje de Sr (y por ende, la cantidad de portadores), que está relacionada con la ocupación del estado del defecto. Podemos distinguir claramente tres regímenes dentro del tratamiento con la aproximación GGA: estado de defecto ocupado para un bajo dopaje de Sr; parcialmente ocupado en un rango alrededor del dopaje óptimo; y nivel de defecto desocupado, para altos dopajes de Sr.
- El uso de la aproximación GGA + U modifica sustancialmente los resultados anteriores, ya que el estado de defecto se desocupa, ubicándose siempre por encima de la energía de Fermi. En este caso, el volumen de la celda se expande, y como consecuencia del aumento de las distancias de enlace y la ausencia del mecanismo de inestabilidad electrónica, la configuración FM es el estado fundamental del sistema reducido para todo el rango de composiciones. Esta expansión de la red en presencia de vacancias de oxígeno ha sido observada experimentalmente en varios trabajos, lo cual estaría de acuerdo con el escenario del estado de defecto desocupado.

Superficie de LSMO

- La relajación estructural de la superficie de LSMO se caracteriza por una reducción de la inclinación de los octaedros de oxígeno que se propaga hacia capas internas del *slab*, más marcada si el plano expuesto de la superficie es del tipo MnO_2 . De igual manera, un *buckling* de los iones Mn aparece como resultado del acoplamiento del estado de superficie con la red y por la naturaleza polar de los planos MnO_2 y LaSrO . Este fenómeno ha sido explicado en la literatura como una inestabilidad polar ferro-elástica que decae hacia el volumen. Nuestros resultados permiten una estimación más precisa de la longitud de decaimiento, muestran que el *buckling* también está presente en *slabs* con terminación LaSrO y permiten dar una interpretación complementaria en función de la polaridad de los apilamientos.
- En la superficie MnO_2 , la reducción de la simetría cristalina local induce una reconstrucción orbital que favorece la ocupación preferencial del nivel $d_{z^2-r^2}$ del Mn. Este fenómeno afecta las interacciones magnéticas entre iones Mn y el acoplamiento FM se reduce respecto al volumen. La segregación superficial de Sr resulta favorable en el *slab* con terminación LaSrO , en acuerdo con cálculos teóricos previos. La superficie con terminación LaSrO es la más estable en las condiciones de operación de las SOFC, por lo que la terminación MnO_2 ha sido menos estudiada en la bibliografía. Curiosamente, encontramos que una superficie MnO_2 empobrecida en Sr tiene una energía superficial menor, siendo que esta tendencia no se ha reportado en experimentos de películas delgadas con terminación MnO_2 , en las cuales se observa Sr

segregado. En este punto, tal vez es necesario considerar contribuciones adicionales elásticas o entrópicas, que puedan favorecer la segregación del dopante.

- En los *slabs* se establece un campo eléctrico interno debido a la diferencia de ionicidad de los planos LaSrO (con carga formal neta positiva) y MnO₂ (con carga formal neta negativa) que produce una deflexión de las bandas electrónicas. LSMO tiene carácter metálico y por lo tanto los mecanismos de redistribución electrónica actúan para apantallar este campo eléctrico, pero dado que la disponibilidad de electrones de conducción es limitada, ésto resulta en una compensación parcial.
- La concentración de vacancias de oxígeno y la ocupación del estado de defecto asociado depende sensiblemente del plano terminal del *slab*. La energía de formación es aproximadamente dos veces menor si el plano superficial expuesto es MnO₂. La presencia de vacancias de oxígeno en la superficie no parece ser un factor fundamental en el establecimiento del *dead-layer*. Particularmente, las vacancias ubicadas en el plano superficial MnO₂ destruyen la reconstrucción orbital de la superficie pristina y reducen el *buckling* de los iones Mn lindantes. En el *slab* LaSrO por otro lado, sí reducen a la mitad la diferencia de energía entre la configuración SF y la FM. Sin embargo, las vacancias de oxígeno son difícilmente creadas en esta superficie. De igual manera, la segregación de Sr podría no jugar un papel crítico en el *dead-layer*, porque aunque disminuye el acople FM, su efecto sobre la diferencia energética es menor en comparación con la reconstrucción orbital. Sobre la superficie LaSrO, la segregación puede contribuir sinérgicamente facilitando la creación de vacancias.
- Si introducimos dos vacancias de oxígeno nucleadas alrededor de un Mn en la superficie MnO₂ formando una di-vacancia (V_O - Mn - V_O), encontramos que el ion Mn presenta una densidad de estados característica de la especie Mn⁺² con un llenado de orbitales según las reglas de Hund y una fuerte reducción de su acoplamiento ferromagnético con la matriz LSMO. Este modelo podría ser una posible interpretación de los espectros de absorción en el borde L_{2,3} del Mn realizados en películas delgadas reducidas de LSMO y de las medidas de dicroísmo lineal, que no muestran un orden magnético de largo alcance.

Difusión iónica en LSMO

- En el volumen de LSMO, la trayectoria sobre la cual se encuentra el camino de mínima energía en la migración del oxígeno es a lo largo de direcciones pseudocúbicas 110. El camino de migración describe una curva, como ya se ha reportado en otros óxidos con estructura perovskita. En el abordaje con el código QE, al explorar un amplio rango de dopajes en la fase FM, se encuentra que las barreras de migración no dependen de manera significativa de la concentración global de Sr. Los efectos locales del entorno inmediato a la trayectoria de migración producen una dispersión equiparable a las mismas diferencias de las barreras para distintos dopajes globales. La energía de activación del proceso oscila en el orden de 0.7-0.8 eV, coincidente con resultados de la literatura.

- Al abordar el cálculo NEB en SIESTA, incluimos orbitales flotantes anclados en los sitios vacantes. con el fin de reproducir correctamente las densidades electrónicas En la región de bajo dopaje de Sr, el estado de defecto en el canal minoritario se encuentra ocupado y ésta es una diferencia sustancial con la descripción electrónica que obtenemos con QE, en donde el estado de defecto se localiza en el borde del mínimo de la banda de conducción. En esta situación, a la par de la transferencia del átomo de oxígeno, la migración en sentido opuesto la vacancia requiere la transferencia de la carga localizada en el nivel de defecto, materializada por medio de estados deslocalizados de espín opuesto. Por tanto, serían necesarios dos procesos de *spin-flip* durante la migración de la vacancia. La barrera de migración se incrementa a ~ 1.4 eV. Para altos dopajes, recuperamos la misma descripción al emplear SIESTA y QE, debido a que en el primero la introducción de huecos desplaza el nivel de Fermi y desocupa el estado de defecto. La vacancia está en un estado de carga completamente ionizado y la transferencia de carga asociada a la difusión iónica sucede sin cambios en el grado de libertad de espín.
- En las condiciones de operación de una SOFC, la manganita presenta características semiconductoras y una fase paramagnética, por lo que las barreras de difusión discutidas previamente con cálculos FM podrían no representar fielmente los mecanismos a alta temperatura. Dada la dificultad de modelizar una fase paramagnética, construimos un modelo simplificado en el que el ordenamiento local de iones Mn no es FM para calcular la difusión de oxígeno. Se obtienen barreras de migración del orden de 1.1 eV y poca dependencia con la concentración de Sr.
- Estudios experimentales de coeficientes de difusión en muestras nanoestructuradas de LSMO, que típicamente muestran una conducción iónica deficiente, sugieren la contribución de caminos de migración superficiales que mejoran su desempeño en la reacción catódica de reducción de oxígeno. Nuestros estudios de difusión sobre la superficie de LSMO arrojan barreras de activación menores a 0.7 eV en direcciones de la familia $\langle 011 \rangle$, y una disminución dramática para trayectorias $[010]$ paralelas a la superficie LaSrO de siete veces respecto al volumen.

Perspectivas

Podemos avizorar posibles desafíos para continuar el camino emprendido en este trabajo, realizando cálculos que tengan en cuenta la experiencia adquirida. Por completitud sería necesario extender el empleo de la aproximación GGA + U al estudio de superficies y cálculos NEB. Por otro lado, con el fin de establecer en forma precisa la posición del estado de defecto asociado a las vacantes es posible explorar el uso de aproximaciones más complejas, como los funcionales híbridos. Otro posible camino interesante es el estudio de otros materiales que presentan interfases con LSMO en dispositivos como es el caso del electrolito en las celdas de combustible. En este caso, es factible el planteo de un abordaje multi-escala con métodos de dinámica molecular que permitan conectar directamente nuestros hallazgos con mediciones electroquímicas.

Bibliografía

- [1] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3):337–349, 1950.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, Nov 1988.
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 264(5157):413–415, 1994.
- [4] A. P. Ramírez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171, 1997.
- [5] N. F. Mott. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 153(880):699–717, 1936.
- [6] T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, and A. J. Millis. Electroresistance and electronic phase separation in mixed-valent manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5998–6001, Jun 2001.
- [7] F. X. Hu and J. Gao. Unusual current-induced electroresistance in epitaxial thin films of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 69:212413, Jun 2004.
- [8] J. Gao, S. Q. Shen, T. K. Li, and J. R. Sun. Current-induced effect on the resistivity of epitaxial thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters*, 82(26):4732–4734, 2003.
- [9] V. Markovich, E. Rozenberg, Y. Yuzhelevski, G. Jung, G. Gorodetsky, D. A. Shulyatev, and Ya. M. Mukovskii. Correlation between electroresistance and magnetoresistance in $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ single crystal. *Applied Physics Letters*, 78(22):3499–3501, 2001.
- [10] S. I. Khartsev, P. Johnsson, and A. M. Grishin. Colossal magnetoresistance in ultrathin epitaxial $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ films. *Journal of Applied Physics*, 87(5):2394–2399, 2000.

- [11] Hani Dulli, E. W. Plummer, P. A. Dowben, Jaewu Choi, and S.-H. Liou. Surface electronic phase transition in colossal magnetoresistive manganese perovskites: $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters*, 77(4):570–572, 2000.
- [12] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, 74(20):3017–3019, 1999.
- [13] S. Jacob, T. Roch, F. S. Razavi, G. M. Gross, and H.-U. Habermeier. The thickness dependence of the effect of pressures on magnetic and electronic properties of thin films of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 91(4):2232–2235, 2002.
- [14] J. L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, M. Suaaidi, and X. Obradors. Bandwidth narrowing in bulk $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ magnetoresistive oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(50):L787, 1996.
- [15] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J. L. García Muñoz, and X. Obradors. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanisms. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1122–1125, Feb 1996.
- [16] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski. Nanoscale multiphase separation at $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 87:067210, Jul 2001.
- [17] Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire. Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 61:R14905–R14908, Jun 2000.
- [18] C. J. Lu, Z. L. Wang, C. Kwon, and Q. X. Jia. Microstructure of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films grown on LaAlO_3 and SrTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 88(7):4032–4043, 2000.
- [19] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leibold, and H.-U. Habermeier. Structure and microstructure of $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B*, 58:8065–8074, Sep 1998.
- [20] B. Bryant, C. Renner, Y. Tokunaga, Y. Tokura, and G. Aepli. Imaging oxygen defects and their motion at a manganite surface. *Nature*, 2(212), Mar 2011.
- [21] Chunwen Sun, Rob Hui, and Justin Roller. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7):1125–1144, 2010.
- [22] Joaquín Sacanell, Joaquín Hernández Sánchez, Adrián Ezequiel Rubio López, Hernán Martinelli, Jimena Siepe, Ana G. Leyva, Valeria Ferrari, Dilson Juan, Miguel Pruneda, Augusto Mejía Gómez, and Diego G. Lamas. Oxygen reduction mechanisms in nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes for solid oxide fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(12):6533–6539, 2017.

- [23] Gianfranco Pacchioni. Oxygen vacancy: The invisible agent on oxide surfaces. *ChemPhysChem*, 4(10):1041–1047, 2003.
- [24] Damien M. Murphy, Robert D. Farley, Ian J. Purnell, Christopher C. Rowlands, Abdul R. Yacob, Maria Cristina Paganini, and Elio Giamello. Surface defect sites formed on partially and fully dehydrated MgO: An EPR/ENDOR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1944–1953, 1999.
- [25] Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Xiaoqing Pan, Andreas Schmehl, and Mark A. Zurbuchen. A thin film approach to engineering functionality into oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8):2429–2454, 2008.
- [26] Christopher J. Howard, Brendan J. Kennedy, and Bryan C. Chakoumakos. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(4):349, 2000.
- [27] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez Lope, J. L. García Muñoz, and M. T. Fernández Díaz. Magnetic structure evolution of NdMnO₃ derived from neutron diffraction data. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(7):1361, 2000.
- [28] J. L. García Muñoz, J. Rodríguez Caravajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance. Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R = La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 46:4414–4425, Aug 1992.
- [29] L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, and D. Savytskii. The crystal structure of NdGaO₃ at 100 K and 293 K based on synchrotron data. *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1-2):46–52, 2000.
- [30] Christopher J. Howard and Brendan J. Kennedy. The orthorhombic and rhombohedral phases of LaGaO₃ - a neutron powder diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(16):3229, 1999.
- [31] T. Hashimoto, Naoto Tsuzuki, Akira Kishi, Kazunari Takagi, Kenji Tsuda, Michiyoshi Tanaka, Kenichi Oikawa, Takashi Kamiyama, Kaori Yoshida, Hiroaki Tagawa, and Masayuki Dokiya. Analysis of crystal structure and phase transition of LaCrO₃ by various diffraction measurements. *Solid State Ionics*, 132(3-4):181–188, 2000. Solid Oxide Fuel Cells dedicated to Prof. H. Tagawa.
- [32] O. Muller and R. Roy. The major ternary structural families. *Kristall und Technik*, 10(7):K86, 1975.
- [33] Robert Ian Hines. *Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids*. PhD thesis, Bristol, 1997.
- [34] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.

- [35] L. E. Russell, J. D. Harrison, and N. H. Brett. Perovskite-type compounds based on plutonium. *Journal of Nuclear Materials*, 2(4):310–320, 1960.
- [36] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, Sep 1976.
- [37] Tapan Chatterji. *Neutron Scattering from Magnetic Materials*. Chatterji, Tapan, Nov 2005.
- [38] A. M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11):3384–3392, Nov 1972.
- [39] Mohammad A. Islam, James M. Rondinelli, and Jonathan E. Spanier. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: Theory and applications. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25(17):175902, Apr 2013.
- [40] C. J. Howard and H. T. Stokes. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 54(6):782–789, Dec 1998.
- [41] P. Matl, N. P. Ong, Y. F. Yan, Y. Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, and G. Doubinina. Hall effect of the colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 57:10248–10251, May 1998.
- [42] Walter A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover Publications, May 1980.
- [43] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation. *Physics Reports*, 344(1):1–153, 2001.
- [44] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, 100:564–573, Oct 1955.
- [45] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 79:350–356, Jul 1950.
- [46] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2):87–98, 1959.
- [47] Clarence Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81:440–444, Feb 1951.
- [48] Clarence Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403–405, May 1951.
- [49] Clarence Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev.*, 83:299–301, Jul 1951.

- [50] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on double exchange. *Phys. Rev.*, 100:675–681, Oct 1955.
- [51] P. Schiffer, A. P. Ramírez, W. Bao, and S-W. Cheong. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3336–3339, Oct 1995.
- [52] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 75:914–917, Jul 1995.
- [53] J. J. Neumeier, M. F. Hundley, J. D. Thompson, and R. H. Heffner. Substantial pressure effects on the electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 52:R7006–R7009, Sep 1995.
- [54] J. L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, M. Suaaidi, and X. Obradors. Bandwidth narrowing in bulk magnetoresistive oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(50):L787–L793, dec 1996.
- [55] Lide M. Rodríguez-Martínez and J. Paul Attfield. Disorder-induced orbital ordering in $\text{L}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites. *Phys. Rev. B*, 63:024424, Dec 2000.
- [56] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74:5144–5147, Jun 1995.
- [57] H. Röder, Jun Zang, and A. R. Bishop. Lattice effects in the colossal-magnetoresistance manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1356–1359, Feb 1996.
- [58] Y. Lyanda-Geller, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. M. Goldbart, P. D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura. Charge transport in manganites: Hopping conduction, the anomalous Hall effect, and universal scaling. *Phys. Rev. B*, 63:184426, Apr 2001.
- [59] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$). *Phys. Rev. B*, 66:094410, Sep 2002.
- [60] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Mueller, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov. Magnetic properties and the phase diagram of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(17):3993, 2000.
- [61] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, and A. M. Balbashov. The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211(1-3):118–127, 2000.

- [62] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa. Transition between two ferromagnetic states driven by orbital ordering in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4328–4331, May 1999.
- [63] Tong Li, Yongsheng Du, Hui Yan, and Dunbo Yud. Observation of phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ film. *International Journal of Modern Physics B*, 20(05):551–557, 2006.
- [64] Run-Wei Li, Zhen-Rong Zhang, Qing-An Li, Ji-Rong Sun, Guang-Jun Wang, Zhao-Hua Cheng, Zhi-Hong Wang, Shao-Ying Zhang, Bao-Shan Han, and Bao-Gen Shen. Direct observation of phase separation in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_{3-\delta}$. *Journal of Applied Physics*, 92(12):7404–7407, 2002.
- [65] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. *Nature*, 380:141–144, 1996.
- [66] K. Das, P. Dasgupta, A. Poddar, and I. Das. Significant enhancement of magnetoresistance with the reduction of particle size in nanometer scale. *Sci. Rep.*, 6:20351, Feb 2016.
- [67] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg. Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2041–2044, Sep 1996.
- [68] A. Gupta, G. Q. Gong, Gang Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, and J. Z. Sun. Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films. *Phys. Rev. B*, 54:R15629–R15632, Dec 1996.
- [69] R. Meservey and P. M. Tedrow. Spin-polarized electron tunneling. *Physics Reports*, 238(4):173–243, 1994.
- [70] J.-H. Park, E. Vezcovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392:794–796, April 1998.
- [71] A-M. Haghiri-Gosnet and J-P. Renard. CMR manganites: Physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(8):R127, 2003.
- [72] Casey Israel, María José Calderón, and Neil D. Mathur. The current spin on manganites. *Materials Today*, 10(10):24–32, 2007.
- [73] L. Hueso, M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. Valdés-Herrera, B. Simons, P. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N. Mathur. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature*, 445:410–413, Jan 2007.
- [74] S. P. Isaac, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire. Magnetoresistance of artificial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ grain boundaries as a function of misorientation angle. *Applied Physics Letters*, 72(16):2038–2040, 1998.

- [75] X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao, and G. Q. Gong. Low-field magnetoresistive properties of polycrystalline and epitaxial perovskite manganite films. *Applied Physics Letters*, 71(8):1124–1126, 1997.
- [76] F. A. Kröger. The chemistry of imperfect crystals. *North-Holland Publishing Company*, Amsterdam 1964.
- [77] C. J. Kevane. Oxygen vacancies and electrical conduction in metal oxides. *Phys. Rev.*, 133:1431–1436, Mar 1964.
- [78] M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. F. Karg, and B. P. Andreasson. Role of oxygen vacancies in Cr-doped SrTiO₃ for resistance-change memory. *Advanced Materials*, 19(17):2232–2235, 2007.
- [79] Cong Wang, Kui-juan Jin, Lin Gu, Hui-bin Lu, Shan-ming Li, Wen-jia Zhou, Rui-qiang Zhao, Hai-zhong Guo, Meng He, and Guo-zhen Yang. Crucial role played by interface and oxygen content in magnetic properties of ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, 102(25):252401, 2013.
- [80] R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Sawaki, and S. Sugai. Effect of oxygen annealing on the electrical properties of La_(1-x)Sr_xMnO_{3+δ} single crystals around the compositional metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 63:184419, Apr 2001.
- [81] T. L. Aselage, D. Emin, S. S. McCreedy, E. L. Venturini, M. A. Rodríguez, J. A. Voigt, and T. J. Headley. Metal-semiconductor and magnetic transitions in compensated polycrystalline La_(1-x)Ca_xMnO_{3-δ} (x = 0.20, 0.25). *Phys. Rev. B*, 68:134448, Oct 2003.
- [82] S. Picozzi, C. Ma, Z. Yang, R. Bertacco, M. Cantoni, A. Cattoni, D. Petti, S. Brivio, and F. Ciccacci. Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃: A combined *ab initio* and photoemission study. *Phys. Rev. B*, 75:094418, Mar 2007.
- [83] Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, Kazunori Naraya, and Tadashi Sasamoto. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type La_(1-x)Sr_xMnO_{3-δ}. *Solid State Ionics*, 49(0):111–118, 1991.
- [84] A. V. Berenov, J. L. MacManus-Driscoll, and J. A. Kilner. Oxygen tracer diffusion in undoped lanthanum manganites. *Solid State Ionics*, 122(1):41–49, 1999.
- [85] Yuri A. Mastrikov, Rotraut Merkle, Eugene A. Kotomin, Maija M. Kuklja, and Joachim Maier. Formation and migration of oxygen vacancies in La_(1-x)Sr_xCo_(1-y)Fe_yO_{3-δ} perovskites: Insight from *ab initio* calculations and comparison with Ba_(1-x)Sr_xCo_(1-y)Fe_yO_{3-δ}. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:911–918, 2013.
- [86] M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, R. Merkle, Yu. A. Mastrikov, and J. Maier. Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:5443–5471, 2013.

- [87] Stuart B. Adler. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 104(10):4791–4844, 2004.
- [88] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [89] Jörg Behler, Bernard Delley, Sönke Lorenz, Karsten Reuter, and Matthias Scheffler. Dissociation of O₂ at Al(111): The role of spin selection rules. *Phys. Rev. Lett.*, 94:036104, Jan 2005.
- [90] Jörg Behler, Karsten Reuter, and Matthias Scheffler. Nonadiabatic effects in the dissociation of oxygen molecules at the Al(111) surface. *Phys. Rev. B*, 77:115421, Mar 2008.
- [91] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1):126–148, Jan 1930.
- [92] Per-Olov Löwdin. Correlation problem in many-electron quantum mechanics. I. Review of different approaches and discussion of some current ideas. *Adv. Chem. Phys.*, 2:207–322, 1959.
- [93] Per-Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474–1489, Mar 1955.
- [94] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, Oct 1934.
- [95] Jiří Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11):4256–4266, 1966.
- [96] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [98] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 2001.
- [99] Murray Gell-Mann and Keith A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106:364–368, Apr 1957.
- [100] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [101] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981.

- [102] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [103] Virajt Sahni, K. P. Bohnen, and Manoj K. Harbola. Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 37:1895–1907, Mar 1988.
- [104] Alberto Ambrosetti and Pier Luigi Silvestrelli. Cohesive properties of noble metals by van der Waals–corrected density functional theory: Au, Ag, and Cu as case studies. *Phys. Rev. B*, 94:045124, Jul 2016.
- [105] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. *The Journal of Chemical Physics*, 100(2):1290–1296, 1994.
- [106] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 44:943–954, Jul 1991.
- [107] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study. *Phys. Rev. B*, 57:1505–1509, Jan 1998.
- [108] V. Ferrari, J. M. Pruneda, and Emilio Artacho. Density functionals and half-metallicity in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *physica status solidi (a)*, 203(6):1437–1441, 2006.
- [109] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [110] N. Troullier and José Luis Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [111] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [112] David Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32:8412–8415, Dec 1985.
- [113] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [114] Hannes Jónsson, Greg Mills, and Karsten W. Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, pages 385–404. World Scientific, Jun 1998.
- [115] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- [116] Maider Machado, Pablo Ordejón, Emilio Artacho, Daniel Sánchez-Portal, and José M. Soler. Density functional calculations of planar DNA base-pairs, 1999.

- [117] J. M. Pruneda, V. Ferrari, R. Rurali, P. B. Littlewood, N. A. Spaldin, and E. Artacho. Ferrodistortive instability at the (001) surface of half-metallic manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 99:226101, Nov 2007.
- [118] M. P. de Jong, V. A. Dediu, C. Taliani, and W. R. Salaneck. Electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films for hybrid organic/inorganic spintronics applications. *Journal of Applied Physics*, 94(11):7292–7296, 2003.
- [119] Kunpeng Wang, Yuchen Ma, and Klaus Betzler. Defect-induced spin deterioration of $\text{La}_{0.64}\text{Sr}_{0.36}\text{MnO}_3$: Ab initio study. *Phys. Rev. B*, 76:144431, Oct 2007.
- [120] Jian Shen, Guangming Yang, Zhenbao Zhang, Wei Zhou, Wei Wang, and Zongping Shao. Tuning layer-structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_{(4+\delta)}$ into a promising electrode for intermediate-temperature symmetrical solid oxide fuel cells through surface modification. *J. Mater. Chem. A*, 4:10641–10649, 2016.
- [121] M. P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V. A. Dediu, C. Taliani, and W. R. Salaneck. Valence electronic states related to Mn^{2+} at $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ surfaces characterized by resonant photoemission. *Phys. Rev. B*, 73:052403, Feb 2006.
- [122] Nodo Lee, Yves Lansac, Hyunsang Hwang, and Yun Hee Jang. Switching mechanism of $\text{Al}/\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ resistance random access memory. I. Oxygen vacancy formation in perovskites. *RSC Adv.*, 5:102772–102779, 2015.
- [123] Haizhong Guo, Jia-ou Wang, Xu He, Zhenzhong Yang, Qinghua Zhang, Kui-juan Jin, Chen Ge, Ruiqiang Zhao, Lin Gu, Yaqing Feng, Wenjia Zhou, Xiaolong Li, Qian Wan, Meng He, Caihao Hong, Zhiying Guo, Can Wang, Huibin Lu, Kurash Ibrahim, Sheng Meng, Hao Yang, and Guozhen Yang. The origin of oxygen vacancies controlling $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ electronic and magnetic properties. *Advanced Materials Interfaces*, 3(5):1500753, 2016.
- [124] Jiali Zhao, Chen Liu, Jinmei Li, Rui Wu, Jiaou Wang, Haijie Qian, Haizhong Guo, Jiankun Li, and Kurash Ibrahim. Oxygen vacancy induced electronic structure variation in the $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ thin film. *AIP Advances*, 9(5):055208, 2019.
- [125] Elke Beyreuther, Stefan Grafström, Lukas M. Eng, Christian Thiele, and Kathrin Dörr. Xps investigation of mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content. *Phys. Rev. B*, 73:155425, Apr 2006.
- [126] M. P. de Jong, I. Bergenti, V. A. Dediu, M. Fahlman, M. Marsi, and C. Taliani. Evidence for Mn^{2+} ions at surfaces of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 71:014434, Jan 2005.
- [127] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Ll. Abad, Ll. Balcells, A. Cavallaro, B. Martínez, and F. J. Palomares. Mn valence instability in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 73:104402, Mar 2006.

- [128] S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, N. V. Pushkarev, I. O. Troyanchuk, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, and R. Szymczak. Influence of oxygen vacancies on the magnetic and electrical properties of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ manganites. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 42:51–61, Novr 2004.
- [129] José M. Soler, Emilio Artacho, Julián D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [130] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [131] Zhigang Wu and R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, 73:235116, Jun 2006.
- [132] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71:035105, Jan 2005.
- [133] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree – Fock and local density functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [134] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [135] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [136] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [137] Warren E. Pickett and David J. Singh. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Phys. Rev. B*, 53:1146–1160, Jan 1996.
- [138] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 51:14103–14109, May 1995.
- [139] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, May 1982.
- [140] Marvin L. Cohen, M. Schlüter, James R. Chelikowsky, and Steven G. Louie. Self-consistent pseudopotential method for localized configurations: Molecules. *Phys. Rev. B*, 12:5575–5579, Dec 1975.

- [141] Wonyoung Lee, Jeong Woo Han, Yan Chen, Zhuhua Cai, and Bilge Yildiz. Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:7909–7925, May 2013.
- [142] Zhipeng Li, Michel Bosman, Zhen Yang, Peng Ren, Lan Wang, Liang Cao, Xiaojiang Yu, Chang Ke, Mark B. H. Breese, Andrivo Rusydi, Weiguang Zhu, Zhili Dong, and Yong Lim Foo. Interface and surface cation stoichiometry modified by oxygen vacancies in epitaxial manganite films. *Advanced Functional Materials*, 22(20):4312–4321, 2012.
- [143] S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, A. V. Trukhanov, I. A. Bobrikov, V. G. Simkin, and A. M. Balagurov. Concentration-dependent structural transition in the $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{(3-\delta)}$ system. *JETP Letters*, 84(5):254–257, 2006.
- [144] Michael C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet. *Phys. Rev. B*, 53:14285–14290, Jun 1996.
- [145] Joe Sakai, Nobuaki Ito, and Syozo Imai. Oxygen content of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ thin films and its relation to electric-magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08Q318, 2006.
- [146] Ernst Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31:253–258, Feb 1925.
- [147] Francesco Offi, Norman Mannella, Tommaso Pardini, Giancarlo Panaccione, Andrea Fondacaro, Piero Torelli, Mark W. West, John F. Mitchell, and Charles S. Fadley. Temperature-dependent electronic structure of the colossal magnetoresistive manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ from hard X-ray photoemission. *Phys. Rev. B*, 77:174422, May 2008.
- [148] D. J. Singh and W. E. Pickett. Lattice effects in ferromagnetic manganite perovskites. *Journal of Applied Physics*, 83(11):7354–7356, 1998.
- [149] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392:794–796, Apr 1998.
- [150] H. A. Jahn, E. Teller, and Frederick George Donnan. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905):220–235, 1937.
- [151] S. L. Cheng, C. H. Du, T. H. Chuang, and J. G. Lin. Atomic replacement effects on the band structure of doped perovskite thin films. *Scientific Reports*, 9:7828, May 2019.
- [152] P. W. Anderson. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. *Phys. Rev.*, 115:2–13, Jul 1959.

- [153] Andrew M. Ritzmann, Ana B. Muñoz García, Michele Pavone, John A. Keith, and Emily A. Carter. Ab initio DFT + U analysis of oxygen vacancy formation and migration in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$). *Chemistry of Materials*, 25:3011–3019, Aug 2013.
- [154] Junichiro Mizusaki, Tadashi Sasamoto, W. Roger Cannon, and H. Kent Bowen. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, and defect structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1, 0.25$). *Journal of the American Ceramic Society*, 66(4):247–252, 1983.
- [155] L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and S. R. Sehlin. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 76(3):273–283, 1995.
- [156] V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeev, A. N. Petrov, and K. R. Poeppelmeier. Conductivity and carrier traps in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$; $z = 0$ and 0.25). *Journal of Solid State Chemistry*, 172(2):296–304, 2003.
- [157] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109:1492–1505, Mar 1958.
- [158] Chris G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe. *Phys. Rev. B*, 47:9425–9434, Apr 1993.
- [159] S. B. Zhang and John E. Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2339–2342, Oct 1991.
- [160] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. López, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida. Controlled-valence properties of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 46:4511–4519, Aug 1992.
- [161] Yue Peng, Wenzhe Si, Junhua Li, John Crittenden, and Jiming Hao. Experimental and DFT studies on Sr-doped LaMnO_3 catalysts for NO_x storage and reduction. *Catal. Sci. Technol.*, 5:2478–2485, 2015.
- [162] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy. Generalized Kohn – Sham schemes and the band-gap problem. *Phys. Rev. B*, 53:3764–3774, Feb 1996.
- [163] Jia Li. The electronic, structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ film with oxygen vacancy: a first principles investigation. *Scientific Reports*, 6:22422, march 2016.
- [164] Giuseppe Colizzi, Alessio Filippetti, and Vincenzo Fiorentini. Magnetism of $\text{La}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$ under high pressure from first principles. *Phys. Rev. B*, 76:064428, Aug 2007.

- [165] Jia Li, Lizhong Sun, Prathamesh M. Shenai, Junling Wang, Hang Zheng, and Yang Zhao. A first-principles study of oxygen vacancy induced changes in structural, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 649:973–980, 2015.
- [166] Jean-Paul Pouget. The Peierls instability and charge density wave in one-dimensional electronic conductors. *Comptes Rendus Physique*, 17(3):332–356, Apr 2016.
- [167] Jean-Paul Pouget, Pascale Foury-Leylekian, and Manuel Almeida. Peierls and Spin-Peierls instabilities in the $\text{Per}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ series of one-dimensional organic conductors; experimental realization of a 1D Kondo lattice for $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}$ and Pt . *Magnetochemistry*, 3(1), Feb 2017.
- [168] Michele Pavone, Ana B. Muñoz García, Andrew M. Ritzmann, and Emily A. Carter. First-principles study of lanthanum strontium manganite: Insights into electronic structure and oxygen vacancy formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:13346–13356, Jun 2014.
- [169] Mohammad Saghaezyan, Zhen Wang, Hangwen Guo, Rongying Jin, Yimei Zhu, Jiandi Zhang, and E. W. Plummer. Exchange bias and inverted hysteresis in monolithic oxide films by structural gradient. *Phys. Rev. Research*, 1:033160, Dec 2019.
- [170] Anoop Singh Dhoot, Casey Israel, Xavier Moya, Neil D. Mathur, and Richard Henry Friend. Large electric field effect in electrolyte-gated manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 102:136402, Mar 2009.
- [171] X. Hong, A. Posadas, A. Lin, and C. H. Ahn. Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 68:134415, Oct 2003.
- [172] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, 74(20):3017–3019, 1999.
- [173] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, and F. Ott. Magnetic and electric dead layers in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(7):3868–3873, 2001.
- [174] Zhaoliang Liao, Fengmiao Li, Peng Gao, Lin Li, Jiandong Guo, Xiaoqing Pan, R. Jin, E. W. Plummer, and Jiandi Zhang. Origin of the metal-insulator transition in ultrathin films of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 92:125123, Sep 2015.
- [175] M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Phys. Rev. B*, 78:094413, Sep 2008.

- [176] Zhaoliang Liao, Nicolas Gauquelin, Robert J. Green, Sebastian Macke, Julie Gommisen, Sean Thomas, Zhicheng Zhong, Lin Li, Liang Si, Sandra Van Aert, Philipp Hansmann, Karsten Held, Jing Xia, Johan Verbeeck, Gustaaf Van Tendeloo, George A. Sawatzky, Gertjan Koster, Mark Huijben, and Guus Rijnders. Thickness dependent properties in oxide heterostructures driven by structurally induced metal-oxygen hybridization variations. *Advanced Functional Materials*, 27(17):1606717, 2017.
- [177] Sebastian Macke, Abdullah Radi, Jorge E. Hamann-Borrero, Adriano Verna, Martin Bluschke, Sebastian Brück, Eberhard Goering, Ronny Sutarto, Feizhou He, Georg Cristiani, Meng Wu, Eva Benckiser, Hanns-Ulrich Habermeier, Gennady Logvenov, Nicolas Gauquelin, Gianluigi A. Botton, Adam P. Kajdos, Susanne Stemmer, George A. Sawatzky, Maurits W. Haverkort, Bernhard Keimer, and Vladimir Hinkov. Element specific monolayer depth profiling. *Advanced Materials*, 26(38):6554–6559, 2014.
- [178] E. J. Moon, P. V. Balachandran, B. J. Kirby, D. J. Keavney, R. J. Sichel-Tissot, C. M. Schlepütz, E. Karapetrova, X. M. Cheng, J. M. Rondinelli, and S. J. May. Effect of interfacial octahedral behavior in ultrathin manganite films. *Nano Lett.*, 14:2509–2514, May 2014.
- [179] Zhaoliang Liao and Jiandi Zhang. Metal-to-insulator transition in ultrathin manganite heterostructures. *Applied Sciences*, 9(1):144, Jan 2019.
- [180] YongMan Choi, David S. Mebane, M. C. Lin, and Meilin Liu. Oxygen reduction on LaMnO_3 -based cathode materials in solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 19(7):1690–1699, 2007.
- [181] R. A. Evarestov, E. A. Kotomin, Yu. A. Mastrikov, D. Gryaznov, E. Heifets, and J. Maier. Comparative density-functional LCAO and plane-wave calculations of LaMnO_3 surfaces. *Phys. Rev. B*, 72:214411, Dec 2005.
- [182] Sergei Piskunov, Eugene Heifets, Timo Jacob, Eugene A. Kotomin, Donald E. Ellis, and Eckhard Spohr. Electronic structure and thermodynamic stability of LaMnO_3 and $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (001) surfaces: *Ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, 78:121406, Sep 2008.
- [183] Lennart Bengtsson. Dipole correction for surface supercell calculations. *Phys. Rev. B*, 59:12301–12304, May 1999.
- [184] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E. P. Houwman, D. H. A. Blank, G. Rijnders, and G. Koster. Misfit strain accommodation in epitaxial ABO_3 perovskites: Lattice rotations and lattice modulations. *Phys. Rev. B*, 83:064101, Feb 2011.
- [185] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou. Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}_x'\text{MnO}_3$ ($x=0.25, 0.30$). *Phys. Rev. B*, 56:8265–8276, Oct 1997.

- [186] S. A. Hayward, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern, E. K. H. Salje, J. F. Scott, K. S. Knight, S. Tarantino, A. M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang, and M. A. Carpenter. Transformation processes in LaAlO_3 : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies. *Phys. Rev. B*, 72:054110, Aug 2005.
- [187] Sandra García-Gil, Alberto García, Nicolás Lorente, and Pablo Ordejón. Optimal strictly localized basis sets for noble metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 79:075441, Feb 2009.
- [188] Andrés Saúl and Mariana Weissmann. Magnetic contribution to the segregation energies in magnetic-nonmagnetic systems. *Phys. Rev. B*, 60:4982–4987, Aug 1999.
- [189] Helia Jalili, Jeong Woo Han, Yener Kuru, Zhuhua Cai, and Bilge Yildiz. New insights into the strain coupling to surface chemistry, electronic structure, and reactivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:801–807, Apr 2011.
- [190] R. Herger, P. R. Willmott, C. M. Schlepütz, M. Björck, S. A. Pauli, D. Martoccia, B. D. Patterson, D. Kumah, R. Clarke, Y. Yacoby, and M. Döbeli. Structure determination of monolayer-by-monolayer grown $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films and the onset of magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 77:085401, Feb 2008.
- [191] Hani Dulli, P. A. Dowben, S.-H. Liou, and E. W. Plummer. Surface segregation and restructuring of colossal-magnetoresistant manganese perovskites $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 62:R14629–R14632, Dec 2000.
- [192] R. Bertacco, A. Tagliaferri, M. Riva, L. Signorini, M. Cantoni, A. Cattoni, F. Ciccacci, B. A. Davidson, F. Maccherozzi, I. Vobornik, and G. Panaccione. Surface electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films with extended metallicity above the Curie temperature. *Phys. Rev. B*, 78:035448, Jul 2008.
- [193] V. Sharma, M. K. Mahapatra, P. Singh, and R. Ramprasad. Cationic surface segregation in doped LaMnO_3 . *Journal of Materials Science*, 50:3051–3056, Apr 2015.
- [194] Jeong Woo Han, John R. Kitchin, and David S. Sholl. Step decoration of chiral metal surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 130(12):124710, Mar 2009.
- [195] D. J. Singh. Antisite defects and traps in perovskite YAlO_3 and LuAlO_3 : Density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 76:214115, Dec 2007.
- [196] Meng Gu, Zhiguo Wang, Michael D. Biegalski, Hans M. Christen, Yayoi Takamura, and Nigel D. Browning. Antisite defects in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$. *Applied Physics Letters*, 102(15):151911, 2013.
- [197] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, and K. Gobrecht. High-pressure neutron-diffraction study of the metallization process in PrNiO_3 . *Phys. Rev. B*, 52:9248–9258, Oct 1995.

- [198] Javier Junquera, Morrel H. Cohen, and Karin M. Rabe. Nanoscale smoothing and the analysis of interfacial charge and dipolar densities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(21):213203, May 2007.
- [199] Massimiliano Stengel, Pablo Aguado-Puente, Nicola A. Spaldin, and Javier Junquera. Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles. *Phys. Rev. B*, 83:235112, Jun 2011.
- [200] Zhen Zhang and John T. Yates. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev.*, 112:5520–5551, Oct 2012.
- [201] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature*, 427:423–426, Jan 2004.
- [202] Naoyuki Nakagawa, Harold Y. Hwang, and David A. Muller. Why some interfaces cannot be sharp. *Nature Materials*, 5:204–209, Mar 2006.
- [203] Makhsud I. Saidaminov, Junghwan Kim, Ankit Jain, Rafael Quintero-Bermudez, Hairen Tan, Guankui Long, Furui Tan, Andrew Johnston, Yicheng Zhao, Oleksandr Voznyy, and Edward H. Sargent. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air. *Nature Energy*, 3:648–654, Aug 2018.
- [204] Marek Wilhelm, Margret Giesen, Tomáš Duchoň, Marco Moors, David N. Mueller, Johanna Hackl, Christoph Baeumer, Mai Hussein Hamed, Lei Cao, Hengbo Zhang, Oleg Petravic, Maria Glöß, Stefan Cramm, Slavomír Nemšák, Carsten Wiemann, Regina Dittmann, Claus M. Schneider, and Martina Müller. Photoemission electron microscopy of magneto-ionic effects in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *APL Materials*, 8(11):111102, Nov 2020.
- [205] Yuri A. Mastrikov, Rotraut Merkle, Eugene Heifets, and Joachim Kotomin, Eugene A. Maier. Pathways for oxygen incorporation in mixed conducting perovskites: A DFT-based mechanistic analysis for $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$. *J. Phys. Chem. C*, 114:3017–3027, Feb 2010.
- [206] Sergei Piskunov, Timo Jacob, and Eckhard Spohr. Oxygen adsorption at $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (001) surfaces: Predictions from first principles. *Phys. Rev. B*, 83:073402, Feb 2011.
- [207] Yuri A. Mastrikov, Rotraut Merkle, Eugene A. Kotomin, Maija M. Kuklja, and Joachim Maier. Surface termination effects on the oxygen reduction reaction rate at fuel cell cathodes. *J. Mater. Chem. A*, 6:11929–11940, 2018.
- [208] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354–360, 2006.

- [209] N. Farag, M. Bobeth, W. Pompe, A. E. Romanov, and J. S. Speck. Modeling of twinning in epitaxial (001)-oriented $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 97(11):113516, 2005.
- [210] Joshua Young, Parth Lalkiya, and James M. Rondinelli. Design of noncentrosymmetric perovskites from centric and acentric basic building units. *J. Mater. Chem. C*, 4:4016–4027, 2016.
- [211] Tim T. Fister, Dillon D. Fong, Jeffrey A. Eastman, Peter M. Baldo, Matthew J. Highland, Paul H. Fuoss, Kavaipatti R. Balasubramaniam, Joanna C. Meador, and Paul A. Salvador. In situ characterization of strontium surface segregation in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films as a function of oxygen partial pressure. *Applied Physics Letters*, 93(15):151904, Oct 2008.
- [212] Yueh-Lin Lee and Dane Morgan. Prediction of surface oxygen vacancy concentrations of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$. *ECS Transactions*, 25(2):2769–2774, 2009.
- [213] W. J. Chang, J. Y. Tsai, H.-T. Jeng, J.-Y. Lin, Kenneth Y.-J. Zhang, H. L. Liu, J. M. Lee, J. M. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, and J. Y. Juang. Electronic structure and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 72:132410, Oct 2005.
- [214] C. Bigi, S. Kumar Chaluvadi, A. Galdi, L. Maritato, C. Aruta, R. Ciancio, J. Fujii, B. Gobaut, P. Torelli, I. Vobornik, G. Panaccione, G. Rossi, and P. Orgiani. Predominance of z^2 -orbitals at the surface of both hole- and electron-doped manganites. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 245:147016, Dec 2020.
- [215] Alison Jones and M. Saiful Islam. Atomic-scale insight into LaFeO_3 perovskite: Defect nanoclusters and ion migration. *J. Phys. Chem. C*, 112:4455–4462, Mar 2008.
- [216] Keqin Huang, Peggy Y. Hou, and John B. Goodenough. Reduced area specific resistance for iron-based metallic interconnects by surface oxide coatings. *Materials Research Bulletin*, 36(1):81–95, 2001.
- [217] Tam T. Mayeshiba and Dane D. Morgan. Factors controlling oxygen migration barriers in perovskites. *Solid State Ionics*, 296:71–77, 2016.
- [218] C. H. Park. Microscopic study on migration of oxygen vacancy in ferroelectric perovskite oxide. *J. Korean Phys. Soc.*, 42(9):1420, Apr 2003.
- [219] Chen Ang, Zhi Yu, and L. E. Cross. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*, 62:228–236, Jul 2000.
- [220] Tudor Baiatu, Rainer Waser, and Karl-Heinz Härdtl. DC electrical degradation of perovskite-type titanates: III, a model of the mechanism. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(6):1663–1673, Jun 1990.

- [221] Andreas Belzner, Turgut M. Gür, and Robert A. Huggins. Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites. *Solid State Ionics*, 57(3):327–337, 1992.
- [222] I. Yasuda and M. Hishinuma. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum manganites. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, 94(12):209–221, 1994.
- [223] R. A. De Souza, J. A. Kilner, and J. F. Walker. A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$. *Materials Letters*, 43(1):43–52, 2000.
- [224] Joaquín Sacanell, Joaquín Hernández Sánchez, Adrián Ezequiel Rubio López, Hernán Martinelli, Jimena Siepe, Ana Gabriela Leyva, Valeria Paola Ferrari, Miguel Pruneda, Dilson Juan, and Diego German Lamas. Electrochemical behavior of nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ as cathodes for solid oxide fuel cells. *ECS Transactions*, 78(1):667–675, May 2017.
- [225] D. F. Shanno. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24:647–656, 1970.
- [226] Chandrima Mitra, Tricia Meyer, Ho Nyung Lee, and Fernando A. Reboredo. Oxygen diffusion pathways in brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$: Influence of structure and chemical potential. *The Journal of Chemical Physics*, 141(8):084710, Aug 2014.
- [227] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, Nov 1985.
- [228] E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz. Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ yttria-stabilized zirconia electrode kinetics. *Electrochimica Acta*, 40(11):1741–1753, 1995.
- [229] M. J. L. Østergård and M. Mogensen. ac impedance study of the oxygen reduction mechanism on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 38(14):2015–2020, 1993.
- [230] Ch. Ftikos, S. Carter, and B. C. H. Steele. Mixed electronic/ionic conductivity of the solid solution $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x: 0.4, 0.5, 0.6$ and $y: 0.2, 0.4, 0.6$). *Journal of the European Ceramic Society*, 12(1):79–86, 1993.
- [231] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke. A new defect model to describe the oxygen deficiency in perovskite-type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 93(1):212–219, 1991.
- [232] Takamasa Ishigaki, Shigeru Yamauchi, Kohji Kishio, Junichiro Mizusaki, and Kazuo Fueki. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 73(1):179–187, 1988.

Publicaciones

- Dilson Juan, Miguel Pruneda, Valeria Ferrari, **"Localized electronic vacancy level and its effect on the properties of doped manganites"**, *Scientific Reports*. 11(1), 6706 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-85945-5.
- Dilson Juan, Miguel Pruneda, Valeria Ferrari, **"Orbital reconstruction driving magnetic modulations at the surface of manganites and its interplay with oxygen vacancies and Sr segregation"**, *en preparación*.
- Joaquín Sacanell, Joaquín Hernández Sánchez, Adrián Ezequiel Rubio López, Hernán Martinelli, Jimena Siepe, Ana G. Leyva, Valeria Ferrari, Dilson Juan, Miguel Pruneda, Augusto Mejía Gómez, Diego G Lamas, **"Oxygen reduction mechanisms in nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes for Solid Oxide Fuel Cells"**, *J. Phys. Chem. C*. 121(12), 6533-6539 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00627.
- Joaquín Sacanell, Joaquín Hernández Sánchez, Adrián Ezequiel Rubio López, Hernán Martinelli, Jimena Siepe, Ana G. Leyva, Valeria Ferrari, Miguel Pruneda, Dilson Juan, Diego G Lamas, **"Electrochemical behavior of nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ as cathodes for solid oxide fuel cells"**, *ECS Transactions*. 78(1), 667-675 (2017). DOI:10.1149/07801.0667ecst.