

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

**Influencia de la Superficie y las Vacancias de Oxígeno en
la Formación de un Gas de Electrones Bidimensional en
 SrTiO_3 (*)**

por Ing. Manuel González Rodríguez Diez

Director del Trabajo:

Dr. Ruben Oscar Weht

(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2025

Agradecimientos

A mi mamá, papá y a mi hermana por el apoyo y soporte incondicional todos estos años y por estar siempre ahí cuando los necesito, sin ellos no podría haber llegado hasta acá.

Agradezco a mis amigos de fuera de CNEA por todos los momentos, juegos y partidas de Magic compartidas, también les doy gracias por hacerme lugar para compartir todas estas experiencias y por animarme cuando lo necesitaba.

A mis amigos de corrosión, Mauro Vaca, Facundo Herrera, Daniel Guerrero y Santiago Fernandez, con quienes compartí una gran parte de los almuerzos y las sobremesas durante la tesis.

A mi director, el Dr. Ruben Weht, quien no solo siempre está dispuesto a resolver dudas, a proponer nuevos enfoques para el trabajo y temas para estudiar, sino que también siempre estuvo ahí para ayudarme con los problemas administrativos de los que yo no tenía idea.

Agradezco también al Departamento de Física de la Materia Condensada por dejarme hacer uso del *cluster* durante el período de la tesis, y también en particular a Joaquín Torres por su asistencia siempre que surgieron problemas durante el transcurso del trabajo, y a Dante Peluso por ser un buen amigo y compañero de oficina.

Al Instituto Sabato, la Universidad de San Martín y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por darnos la oportunidad de realizar esta maestría y por la alta calidad de la educación provista.

Resumen

En este trabajo se estudió, mediante códigos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el gas de electrones bidimensional (2DEG) encontrado experimentalmente en superficies de SrTiO_3 . Para esto realizamos simulaciones enfocadas en esta región del material, analizando diferentes terminaciones posibles. Se estudió el efecto de las vacancias de oxígeno en los diagramas de bandas y se investigó la difusión de los defectos en la superficie del sistema.

Observamos que tanto la composición química de la terminación, como la relajación superficial son de gran importancia en el SrTiO_3 para la determinación del diagrama de bandas final. Nuestros resultados también parecen indicar que el papel de las vacancias de oxígeno—en las superficies estudiadas al menos—no es tan crítico como el de la propia relajación superficial; su aporte más importante hacia la conducción bidimensional es la del dopaje de electrones al sistema. De todas formas, encontramos que los cálculos realizados en los materiales con defectos representan correctamente varios de los aspectos observados en experimentos de ARPES.

Estudiando la energía de formación de vacancias para diferentes posiciones, se halló que presentan un sitio preferencial en la superficie, mientras que la posición menos favorable parece ser la siguiente capa. Utilizando la técnica *Nudged Elastic Band* (NEB) pudimos encontrar un posible efecto superficial que permite confinar las vacancias mediante las barreras energéticas de difusión, lo que en principio podría parecer útil—porque pueden llegar a facilitar la formación del gas de electrones bidimensional debido a su carga positiva—sin embargo también los hace menos estables, ya que las vacancias serán reemplazadas rápidamente por oxígenos una vez expuesto al material a una atmósfera con este elemento. Por último, mediante la misma técnica, hallamos un comportamiento opuesto en la forma en que se originan y distribuyen las vacancias en las terminaciones TiO_2 y SrO , sugiriendo que esto puede tener repercusiones en la práctica.

Palabras Clave: SrTiO_3 , Terminación TiO_2 , Terminación SrO , 2DEG, Vacancias de Oxígeno, DFT, NEB, Superficie STO.

Abstract

In this work we studied, via codes based on the Density Functional Theory (DFT), the two-dimensional electron gas experimentally (2DEG) found at SrTiO_3 surfaces. To do this we performed simulations focused on this region of the material, analyzing different possible terminations. The effect of the oxygen vacancies on the band diagrams was studied and the diffusion of defects in the surface was also investigated.

We observed that both the surface chemical composition and the surface relaxation are of great importance in SrTiO_3 for the determination of the final band diagram. Our results also seem to suggest that the role of the oxygen vacancies in the system—at least in the surfaces we studied—is not as critical as that of the surface relaxation; their contributions towards the two-dimensional conductivity is mostly reduced to electron doping.

By studying the formation energy of vacancies for different positions, we found that there is a preferential site for these at the surface, meanwhile it seems that the next layer is the least favourable. Using the Nudged Elastic Band (NEB) method we found a possible surface effect that favours vacancy confinement using the activation energies for diffusion, which at first glance may seem like a good thing—because it is concentrating these positively charged defects in the region, facilitating the formation of the 2DEG—however it also makes these systems less stable since the vacancies can be easily replaced by oxygen atoms from the atmosphere once the material is exposed to one. Finally, using the same technique, we found an opposing behaviour in the way the vacancies originate and are distributed in the TiO_2 and SrO terminations, suggesting that this may have implications in practice.

Key Words: SrTiO_3 , TiO_2 -Termination, SrO -Termination, 2DEG, Oxygen Vacancies, DFT, NEB, STO Surface.

Índice

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	5
Abstract.....	6
Índice.....	7
Listado de Publicaciones.....	9
Introducción.....	11
Motivación.....	11
Teoría de Bandas.....	13
Óxidos de Metales de Transición.....	18
Titanato de Estroncio.....	24
Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo.....	29
Teoría del Funcional de la Densidad.....	30
Objetivos.....	35
Referencias.....	36
Métodos.....	39
LabSim.....	39
Quantum ESPRESSO.....	39
Pseudopotenciales y Convergencia.....	40
Nudged Elastic Band.....	40
Desdoblamiento de Bandas.....	41
Programas adicionales.....	43
Referencias.....	43
Capítulo I: Superficies de SrTiO₃.....	45
Superficies 1x1 No-Relajadas.....	47
Superficies 1x1 Relajadas.....	54
Superficie 2x2 Reconstruida.....	67
Conclusión.....	75
Referencias.....	75

Capítulo II: Vacancias de Oxígeno.....	77
Terminación SrO.....	77
Terminación TiO ₂	87
Orbitales d _{z²}	95
Terminación 2x2.....	97
Comparación con Bandas Experimentales de Bibliografía.....	101
Conclusión.....	107
Referencias.....	108
Capítulo III: Nudged Elastic Band (NEB).....	111
Difusión de Vacancias y Energía de Formación.....	111
Difusión en Presencia de Otras Vacancias.....	118
Conclusión.....	131
Referencias.....	131
Conclusiones Finales.....	133
Trabajos a Futuro.....	134

Listado de Publicaciones

González R. D., M., Weht, R. (2024, August 6 to August 9), *Influencia de la superficie y vacancias de oxígeno sobre la formación de un gas de electrones bidimensional en SrTiO_3* [Poster presentation]. SAM Conamet 2024, Universidad de Buenos Aires, CABA, Argentina.

González R. D., M., Weht, R. (2024, November 6 to November 9), *Gas de electrones bidimensional en SrTiO_3 (001): Influencia de la relajación superficial y de las vacancias de oxígeno en su formación* [Poster presentation]. X Encuentro de Física y Química de Superficies, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina.

Gordon Moore en 1965 [\[0.2\]](#)—hoy conocida como la ley de Moore—la cual establece que cada dos años la cantidad de transistores en un microprocesador se duplica ([Figura 0.1](#)) a la vez que el costo por transistor disminuye. Si bien esto se cumplió durante las últimas décadas, actualmente existe un problema con la predicción: La disminución de tamaño no puede seguir para siempre; eventualmente se va a llegar un punto donde continuar la miniaturización de los transistores pasará a ser imposible debido a limitaciones físicas impuestas por la mecánica cuántica, o bien porque pase a no ser rentable debido a que los procesos tecnológicos necesarios para obtener transistores de los tamaños requeridos a escala industrial y con la calidad deseada se vuelvan extremadamente complejos y/o costosos. Llegado este punto va a ser necesario un gran cambio en la industria electrónica, ya sea en el diseño de los chips actuales, o en el material utilizado para fabricarlos. Las alternativas que intentan mejorar estos dispositivos sin seguir la ley de Moore se las conoce como *More than Moore*.

Si se toma en cuenta únicamente la posibilidad de nuevos materiales para reemplazar al silicio, hay que considerar que estos deben cumplir ciertos requisitos mínimos, tanto en propiedades mecánicas y electrónicas para el funcionamiento correcto del dispositivo, como en propiedades tecnológicas asociadas a la fabricación y obtención del producto de forma económica. Entre las propiedades de la primera categoría en la cual los nuevos materiales tienen que sobrepasar al Si para poder ser aceptados como posibles reemplazos se encuentran: La capacidad de controlar el estado electrónico del material externamente de manera sencilla (por ejemplo, pasar de conductor a aislante fácilmente para poder cumplir el rol de relé) y tener una alta movilidad electrónica. Este segundo requerimiento se refiere a la facilidad que tiene un electrón para moverse dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, y es lo que nos lleva a buscar valores altos que nos permitirán mayores velocidades de *switching* (menor tiempo entre modo prendido y apagado del transistor), llevando a dispositivos de mayor rendimiento—dado que permite una mayor cantidad de operaciones por segundo.

El hallazgo de un gas de electrones bidimensional (*Two-Dimensional Electron Gas*, 2DEG) en junturas entre dos óxidos de metales de transición (*Transition Metal Oxides*, TMO's) naturalmente aislantes [\[0.3\]](#), sumado a una gran variedad de propiedades interesantes que se presentan en estos sistemas (las cuales podrían llegar a explotarse en el futuro con el desarrollo de dispositivos novedosos), llevó a que se considere a los TMO's como una de las posibles alternativas al Si en transistores. De hecho, existen ya varias publicaciones, [\[0.4\]](#) [\[0.5\]](#) [\[0.6\]](#), que demuestran que esta clase de sistemas permiten la obtención de dispositivos que funcionan de manera similar a los transistores de efecto de campo basados en semiconductores utilizados en la actualidad. Algunas de las mayores

dificultades que presentan hoy en día muchos de los materiales planteados es que los costos de fabricación son todavía demasiado altos y la movilidad electrónica a temperatura ambiente sigue siendo relativamente baja—y necesita ser mejorada si quieren competir con los materiales actuales—por lo que esto sigue siendo un tema de investigación.

Teoría de Bandas^[0.7]

Debido a que conceptos generales de teoría de bandas son esenciales para una mejor comprensión de algunos temas que serán tratados en el transcurso de la tesis, se va a hacer una breve mención y explicación de la misma a continuación.

Cuando los electrones se encuentran en un átomo aislado, estos presentan niveles de energía permitidos discretos, los cuales se corresponden a diferentes orbitales caracterizados por tres números cuánticos—número cuántico principal n , número cuántico azimutal l , número cuántico magnético m (cuatro en realidad si consideramos al *spin*). Cuando se introduce un nuevo átomo al sistema, uno pasa de tener orbitales atómicos (OA) a estar trabajando con orbitales moleculares (OM), los cuales se corresponden a una combinación entre los OA de los dos átomos. Esta mezcla de orbitales da dos tipos de OM denominados *bonding* y *antibonding* ([Figura 0.2](#)), donde los primeros se caracterizan por tener una energía menor que los orbitales de los átomos aislados, mientras que los segundos presentan una energía superior. Al seguir aumentando la cantidad de átomos, el número de orbitales con diferentes energías también aumenta—producto de las diferentes posibles combinaciones entre los orbitales de los diferentes átomos. En un sistema real como un sólido cristalino donde uno tiene una cantidad enorme de átomos (del orden del número de Avogadro, N_A) estos niveles de energía, originalmente discretos, pasan a ser prácticamente un continuo de energías permitidas para los electrones ([Figura 0.3](#)).

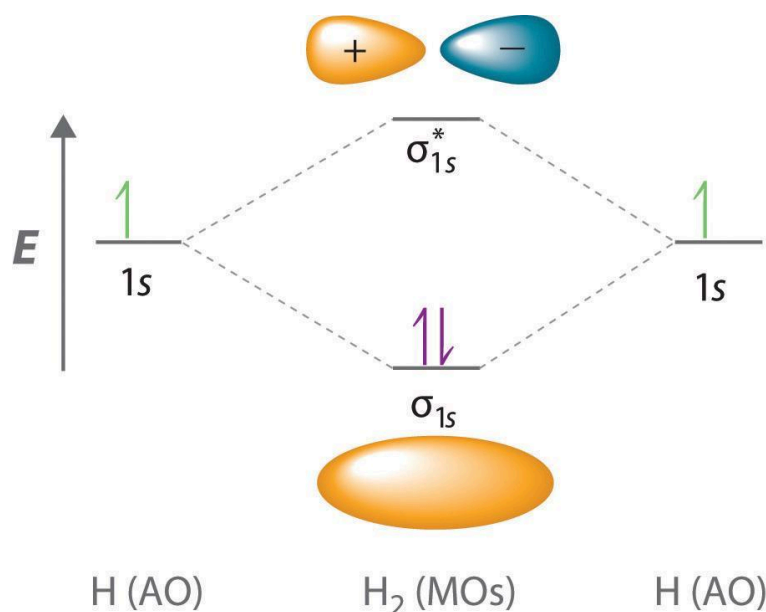


Figura 0.2: Orbitales *bonding* (σ_{1s}) y *antibonding* (σ_{1s}^*) producto de la combinación de orbitales s para el H. [\[0.8\]](#)

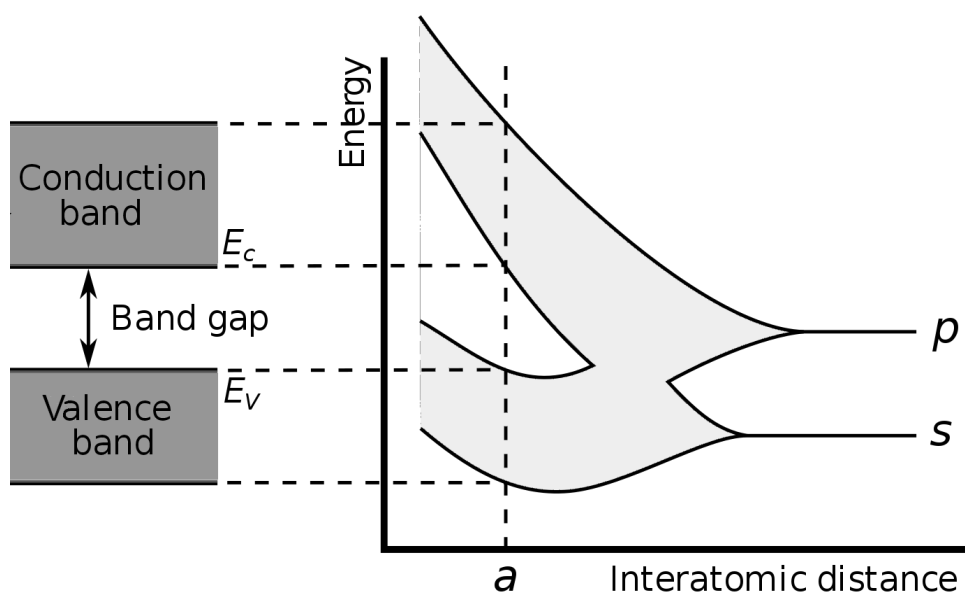


Figura 0.3: Ejemplo de dependencia de ancho de bandas en función del espaciado atómico, equivalente a pasar de átomos aislados a un sólido cristalino. [\[0.9\]](#)

Dado que lo que obtenemos es un rango de posibles energías disponibles para los electrones, a estas se les denomina “bandas”. Las bandas resultan de gran utilidad ya que permiten explicar conceptos complicados de manera más sencilla, tal como definir fácilmente el concepto de aislante y conductor en un material ([Figura 0.4](#)). Para eso es necesario primero establecer el concepto de energía de Fermi (E_F): Esta es el nivel de energía máxima que tienen los electrones a 0 K. Cuando la E_F se encuentra en un punto medio entre dos bandas distintas, separadas—o más bien cuando directamente encima o

debajo de esta energía no haya un estado permitido—la que se halla por debajo de E_F se encontrará completamente llena de electrones (esta banda se denomina “banda de valencia”), mientras que la situada encima se mantendrá vacía (y es denominada “banda de conducción”). La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la de conducción se denomina “banda prohibida” (o *band gap*). A un material se lo denomina conductor cuando la energía de Fermi se encuentra cruzando el rango permitido de energías de una banda, es decir, cuando aportes infinitesimales de energía permiten llevar un electrón a un estado desocupado de mayor energía. Si en cambio la E_F se encuentra en un *gap*, los aportes de energía requeridos son mucho mayores, haciendo que el salto de valencia a conducción sea menos probable (los materiales que presentan este comportamiento son aislantes).

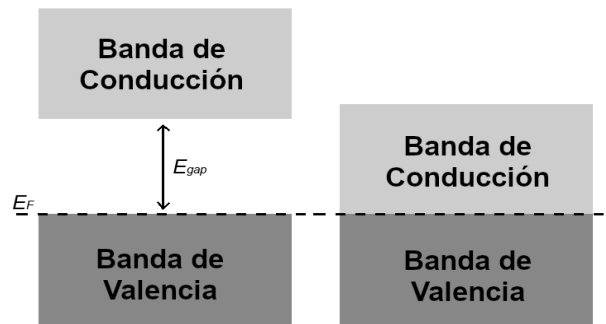


Figura 0.4: Esquema de bandas para un aislante (izquierda) y conductor (derecha).

Para describir a las bandas de energía de manera cuantitativa se utiliza la *Teoría de Bandas*. En esta, el sistema de electrones en un sólido cristalino se describe utilizando la ecuación de Schrödinger para un único electrón (es decir, ignorando otras posibles interacciones, como aquella entre diferentes electrones por ejemplo), sometido a un potencial periódico que cumple la condición $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ (siendo $\mathbf{R}$ un vector de la red real, $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$, y $\mathbf{a}_i$ los vectores que describen la celda primitiva). Bajo estas aproximaciones las funciones de onda solución tienen la forma:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (0.1)$$

donde $u_{n\mathbf{k}}$ es una función que conserva la simetría de la red ($u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$) y n representa el índice de banda. Esto puede ser expresado equivalentemente utilizando la simetría de $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ según:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (0.2)$$

Los electrones que tienen esta forma se denominan “electrones de Bloch”. Dadas las condiciones de borde periódicas se encuentra que los valores de $\mathbf{k}$ son reales, y que los valores permitidos que pueden tomar corresponden a los puntos en la celda primitiva del espacio recíproco—la cantidad de puntos existentes es igual a la cantidad de átomos en el sistema, N . Una propiedad adicional es que aquellos puntos que se encuentran fuera de esta celda primitiva (denominada zona de Brillouin, ZB) pueden ser llevados allí (sin pérdida de información) mediante translaciones del tipo $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca—los cuales pueden encontrarse según $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, donde $\mathbf{b}_i$ corresponden a los vectores que describen la celda primitiva del espacio recíproco, y se obtienen mediante $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, ya que $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$.

El valor $\mathbf{k}$ no es proporcional al momento del electrón en este sistema (a diferencia de lo que pasa para un electrón libre), ya que al aplicarle el operador momento ($\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$) a la función de onda del electrón de Bloch obtenemos:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi = \hbar\mathbf{k}\Psi + \frac{\hbar}{i}e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\nabla u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (0.3)$$

Lo cual no se corresponde a la función de onda multiplicada por una constante y $\mathbf{k}$. Aún así se lo suele denominar *momento cristalino* debido a que mantiene ciertas similitudes con el momento clásico, pero en vez de ser el número cuántico que caracteriza la simetría translacional completa que se puede llegar a tener en otros sistemas, este número cuántico $\mathbf{k}$ representa una simetría translacional discreta, determinada por el potencial periódico aplicado.

Existen diferentes maneras de encarar este problema para encontrar las bandas de manera explícita. Un método frecuentemente utilizado se denomina “Enlace Fuerte” (*Tight-Binding*, TB); aquí consideramos que los electrones en un sitio i pueden “saltar” (*hop*) a los sitios j , ya que el solapamiento entre orbitales de ambos sitios, si bien es pequeño, no es nulo—y es este solapamiento el que permite la conducción mediante el parámetro t , conocido como *hopping*. Sin entrar en consideraciones matemáticas se puede hallar que, por ejemplo, para una red cúbica simple la ecuación que describe la energía de las bandas en función del momento cristalino—considerando únicamente interacción a primeros vecinos—es:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (0.4)$$

donde E_0 se corresponde a la energía del electrón en el orbital para el que se está buscando la dispersión de energía, a es el parámetro de red de la celda y k_i son las componentes de momento cristalino. En la dispersión resultante, los puntos que se encuentran en el origen pueden considerarse como equivalentes a los orbitales *bonding* (de menor energía) y los que se encuentran cerca de los bordes de la ZB (de mayor energía) se pueden asociar a orbitales *antibonding*.

Para entender como la conductividad está asociada a tener el nivel de Fermi en medio de una banda se puede esquematizar la dispersión en alguna dirección particular, como por ejemplo $(0, k_y, 0)$, [Figura 0.5.a](#). Para que una banda se encuentre llena cada átomo debe aportar dos electrones (debido al principio de exclusión de Pauli y consideraciones de *spin*), si solo hay uno por sitio, estas estarán parcialmente llenas y la energía de Fermi se encontrará en el punto medio de la banda. Si ahora se realizan pequeños aportes de energía que hacen que la distribución de electrones en momento deje de ser simétrica (por ejemplo si se tiene una mayor cantidad de electrones con k_y positivo que negativo), uno obtiene un sistema con un momento neto de electrones diferente a cero, es decir, se va a tener conducción eléctrica, [Figura 0.5.b](#). En un aislante es difícil una distribución de electrones del estilo dado, ya que para que esto suceda los e^- deben tener una ganancia de energía que sea al menos igual al *band gap* del material—como se dijo antes, en conductores el aporte es infinitesimal.

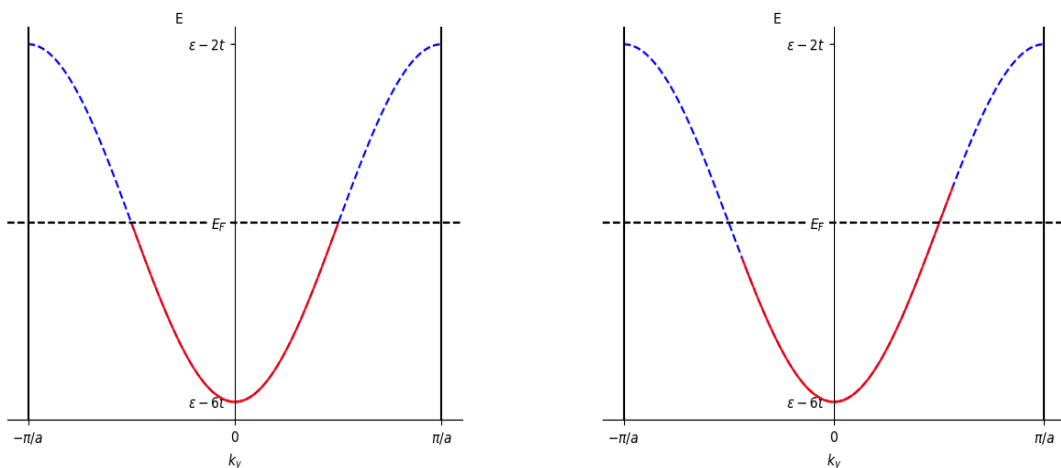


Figura 0.5: Diagrama de bandas en k_y donde en rojo se muestran los estados ocupados y con azul los vacíos para un sistema con **a.** la energía de Fermi en E_F **b.** distribución asimétrica de momento para electrones.

Un último parámetro importante en los diagramas de bandas, que está asociado a la conductividad y a la movilidad de electrones, es el ancho de banda (también llamado dispersión muchas veces). Una forma de cuantificar la dispersión es mediante la masa efectiva de las bandas, la cual es proporcional a la inversa de $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$, es decir, mientras mayor sea el ancho o la curvatura que presente la banda estudiada, menor masa efectiva (más liviana)—y mientras menor ancho, más masa efectiva (más pesada). Este concepto es útil ya que suele asociarse con la movilidad de electrones en un cristal perfecto (sin defectos), donde menor masa efectiva equivale a mayor movilidad.

Óxidos de Metales de Transición^[10]

Como fue mencionado previamente, los TMO's presentan propiedades únicas no observadas en otros grupos, haciendo que estos sean una familia de materiales sumamente interesante tanto desde el punto de vista teórico (ya que todavía no se entiende completamente el origen de muchas de sus propiedades) como desde el práctico (debido a la posibilidad de desarrollar dispositivos únicos y novedosos que integren estas características en equipos de uso diario). Algunos ejemplos de propiedades que se ven en los TMO's (y familias de materiales típicas donde se encuentran) son: superconductores de alta temperatura crítica (en sistemas basados en CuO_2 ^[0.11]), magnetorresistencia colosal (donde la aplicación de campos magnéticos sobre el material genera grandes cambios en su resistencia, un ejemplo de esto son algunos compuestos basados en LaMnO_3 ^[0.12]), gases de electrones bidimensionales (tal como el encontrado en la juntura entre SrTiO_3 y LaAlO_3 ^[0.3]), dispositivos de conmutación resistiva (encontrado en varios sistemas ^[0.13]), etc.

El origen de varias de las propiedades novedosas de este grupo de materiales reside en la ocupación del orbital d en los átomos metálicos. A diferencia de los s o p , estos orbitales se encuentran (en valor medio) mucho más cercanos al núcleo—por ejemplo, el radio medio del orbital $4s$ para el Ti es de 1,48 Å, mientras que el $3d$ para el mismo elemento es de 0,49 Å—y a la vez se encuentran apantallados por los orbitales más externos, haciendo que la probabilidad de interacción con los átomos de sitios vecinos sea mucho menor que la de otro tipo de orbitales. Ambos efectos tienen como resultado que:

- Los electrones se encuentran más localizados.
- La interacción entre los electrones que ocupan un mismo orbital de esta clase no es despreciable (efectos de correlación).

- El *hopping* (probabilidad de salto de electrones a un sitio vecino) es menor, llevando a bandas mucho más planas (con menor dispersión) que las encontradas en orbitales s o p por ejemplo ([Figura 0.6](#)).

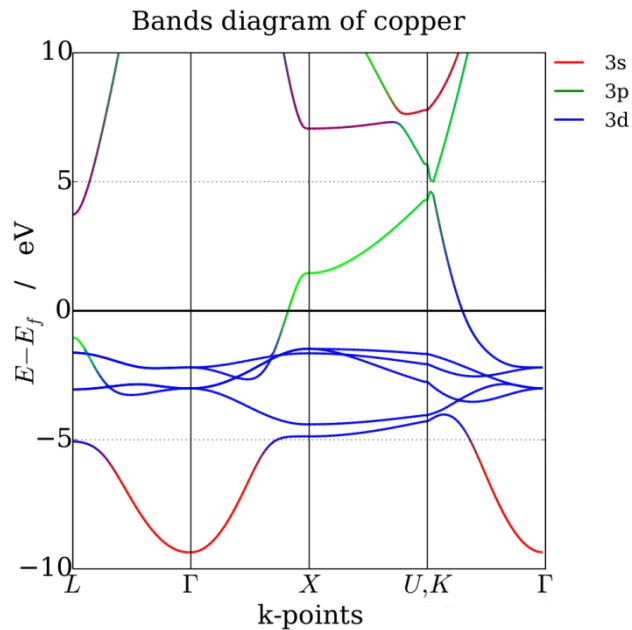


Figura 0.6: Diagrama de bandas para el Cu, donde se puede ver la diferencia entre las bandas provenientes de orbitales d y aquellas de orbitales menos localizados como son los s o p . Notamos que la dispersión en energía (o ancho de banda) es mucho menor para estas primeras que para las segundas. [\[0.14\]](#)

En esta clase de sistemas entonces, el tratamiento simplificado de electrones independientes sometidos a un potencial periódico utilizado en la teoría de bandas puede llevar a resultados inesperados o directamente erróneos, tal como predecir que un material es metálico cuando en realidad es aislante. El origen de la discrepancia reside principalmente en la interacción coulombiana entre electrones pertenecientes a un mismo orbital: Cuando la repulsión entre electrones en un mismo orbital es mayor a la ganancia en energía cinética obtenida al hacer conductor al sistema, este pasa a ser aislante; a la familia de materiales que muestran el comportamiento mencionado recién se los conoce como “aislantes de Mott”.

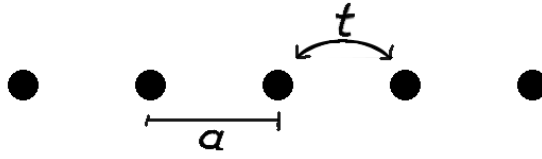


Figura 0.7: Esquema del sistema simple planteado para tight binding. Se muestran el parámetro de red a (distancia entre átomos vecinos) y t (*hopping* para electrones entre sitios vecinos de la red).

La interacción coulombiana entre diferentes electrones en un mismo sitio se mide con el parámetro de Hubbard U y para medir la energía cinética se utiliza el ancho de la banda W (asociado con el *hopping*, t , de electrones entre diferentes orbitales). Cuando la relación $U/W > 1$ se considera que se tiene un sistema “correlacionado”. El ejemplo típico que permite visualizar esto fácilmente es el caso de una red unidimensional de átomos de hidrógeno con un solo electrón ([Figura 0.7](#)). Según *Tight-Binding* la dispersión de energía de los electrones en función del momento cristalino es:

$$E(k) = E_0 - 2t \cos(ka) \quad (0.5)$$

donde a es la distancia entre átomos y k el momento cristalino. Como se puede ver, esta teoría predice que va a existir la posibilidad de conducción—bandas medio llenas, ya que cada átomo aporta un único electrón al sistema y para ser un aislante clásico se necesita un número par de electrones—sin importar cuán chico sea el valor de t (o cuán grande la distancia entre los átomos), cosa que no se observa experimentalmente. Si ahora consideramos la repulsión entre los electrones de un mismo átomo podemos ver fácilmente cómo al aumentar la distancia entre estos (disminuyendo el *hopping*), la ganancia en energía cinética del sistema obtenida al formar bandas es menor que la repulsión temporal hallada cuando dos electrones se encuentran en un mismo orbital durante la conducción, por lo cual este preferirá comportarse como un aislante ([Figura 0.8](#)). Esto se suele representar en un Hamiltoniano escrito en segunda cuantización como:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_i^\uparrow n_i^\downarrow \quad (0.6)$$

donde el primer término representa la ganancia de energía cinética del sistema—se considera el *hopping* de un electrón a un sitio vecino ($\langle ij \rangle$ representa sitios vecinos) creando un electrón con spin σ en i y aniquilando otro en j . El segundo término tiene que ver con la interacción entre electrones en un mismo sitio i , tal como fue mencionado previamente. Se puede ver en esta ecuación que si ambos términos son de magnitud similar (o si el segundo

es mayor), la conducción no va a ser algo favorable, ya que lleva a un sistema de mayor energía donde será preferible comportarse como aislante.

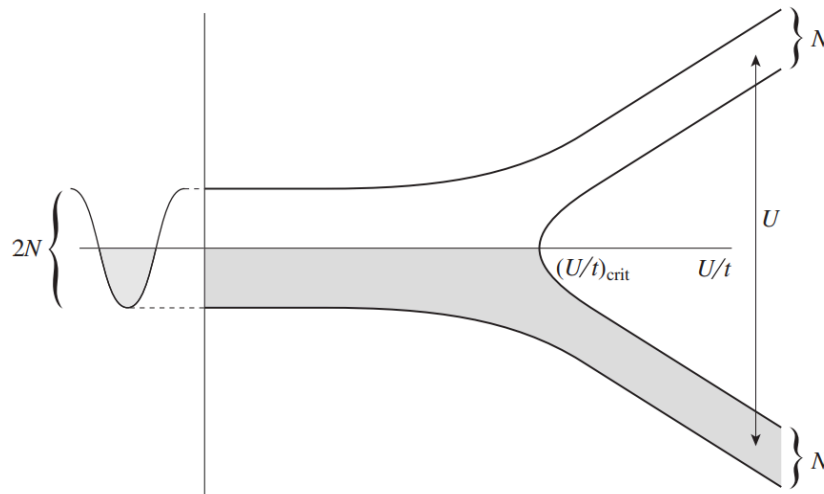


Figura 0.8: Esquema donde se muestra cómo a partir de cierto valor crítico de U/t se pasa de tener un conductor a un aislante de Mott. En este ejemplo el único parámetro que se modifica es el valor de U , por lo que el ancho de las bandas de mantiene constante y solo se ve cómo aparece un *gap* de energía entre estados de conducción y valencia debido a la repulsión entre electrones en un mismo sitio. [\[0.10\]](#)

Los aislantes de Mott no son el único tipo de materiales que aparecen como resultado de las correlaciones, en algunos sistemas las interacciones asociadas a los diferentes grados de libertad (spin, carga, orbitales y la red, [Figura 0.9](#)) y los acoplos entre ellos llevan a diferentes posibles estados fundamentales en competencia, haciendo que uno pueda pasar de uno a otro mediante pequeñas perturbaciones (por ejemplo mediante dopaje, campos, presión, etc.).

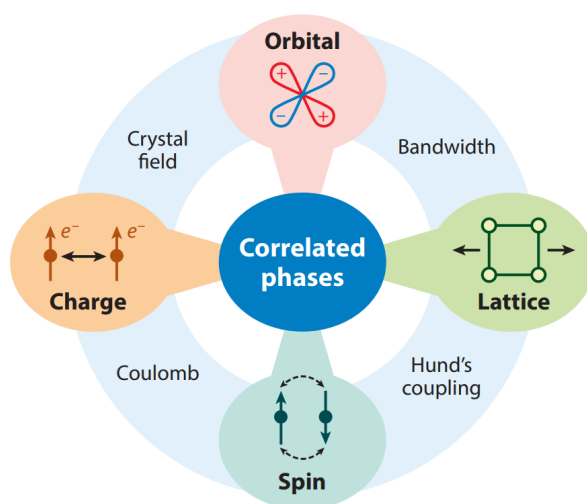


Figura 0.9: Esquema donde se muestran los diferentes grados de libertad del sistema y algunos ejemplos de interacciones entre estos. [\[0.15\]](#)

El grupo de óxidos de metales de transición es muy extenso, abarcando desde óxidos binarios y relativamente simples hasta sistemas complejos, con cuatro o más elementos, y/o no estequiométricos. Aún así existen ciertas estructuras particulares que aparecen en muchos casos y presentan un gran interés de estudio debido al amplio espectro de propiedades que presentan. Entre estas se encuentra, por ejemplo, la perovskita, la cual presenta una estructura simple que puede ser representada como una celda cúbica (o aproximadamente cúbica) con estequiometría ABO_3 (donde en general B es el metal de transición). En esta configuración el metal de transición se encuentra rodeado por seis oxígenos, formando un octaedro de coordinación, MO_6 . En este sitio, los orbitales d del átomo dejan de ser degenerados energéticamente, dividiéndose en dos grupos: Uno de menor energía (denominado t_{2g} , compuesto por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) y otro de mayor (e_g, que incluye a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$). Esta interacción, que ocurre al considerar al átomo y a sus orbitales, ya no de manera aislada, sino que junto a su entorno cristalino, es explicada por la teoría del campo cristalino (*Crystal Field Theory*), [Figura 0.10](#).

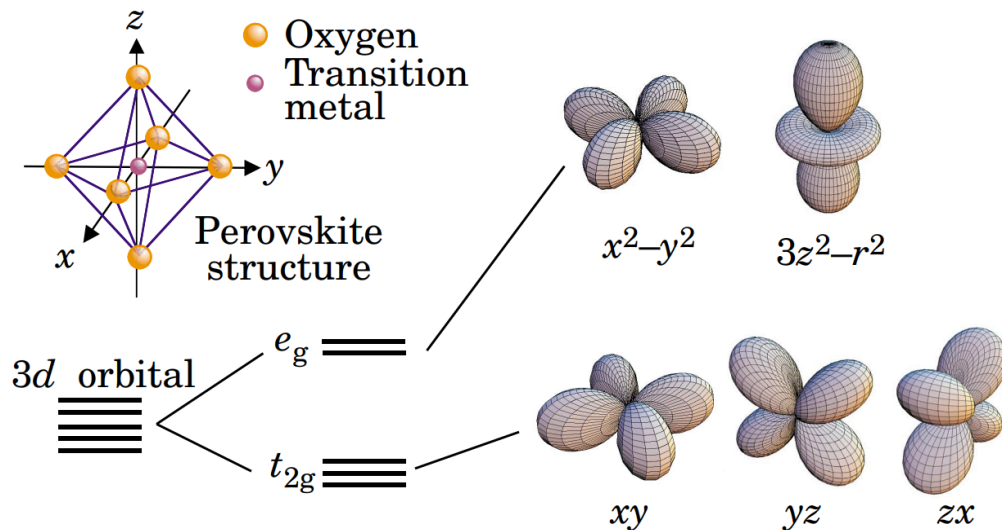


Figura 0.10: Octaedro MO_6 y orbitales d , se puede observar como aquellos cuyos nodos apunten a sitios donde se encuentren oxígenos (e_g) se encontrarán a mayor energía que los que no (t_{2g}). [\[0.16\]](#)

El origen de la pérdida de degeneración energética es fácil de visualizar si se considera la geometría de los orbitales y del octaedro MO_6 : Aquellos orbitales cuyos nodos apunten en la dirección donde se encuentra el ión O^{2-} vecino se van a ver desfavorecidos energéticamente, ya que van a experimentar una mayor repulsión que aquellos que no (debido a los propios orbitales p del oxígeno). Vale mencionar que, si bien este desdoblamiento de energía es el esperable para el tipo de sistemas donde se tienen octaedros regulares MO_6 , si estos se ven distorsionados (modificando el entorno del metal M) el orden de los orbitales puede cambiar. El origen de las distorsiones se puede explicar con el teorema de Jahn-Teller, el cual dice que la única degeneración que puede existir en el estado fundamental es aquella que proviene del spin, pero cuando los sistemas se encuentran, por ejemplo, en la configuración d^9 aparece una degeneración adicional en los orbitales e_g , por lo que este desdoblamiento en dos familias de orbitales pasa a ser inestable y pequeñas distorsiones en la red que eliminen a la degeneración serán favorables.

Tal como lo dice el nombre de este grupo de materiales, no solo se tiene un elemento metálico en los TMO's, sino que también existen oxígenos. Estos átomos tienen orbitales p , los cuales son direccionales y también pueden hibridizarse con los orbitales d del metal, compitiendo con su localización. La direccionalidad mencionada hace que pequeñas distorsiones en el ángulo $M-O-M$ (que puede obtenerse, por ejemplo, modificando el átomo A de la estructura, ya que esto cambia el tamaño del sitio) genere modificaciones en el ancho de las bandas, haciendo que se pueda pasar de un sistema metálico a uno aislante.

Titanato de Estroncio

El óxido de metal de transición que nos va a importar a lo largo de todo el trabajo es el titanato de estroncio (STO), cuya fórmula química es SrTiO_3 . Este óxido tiene como características importantes que es un aislante con gran energía de *gap* (3,25 eV) que presenta, a temperatura ambiente, una estructura cúbica del tipo perovskita (como se puede ver en la [Figura 0.11](#)) con parámetro de red 3,905 Å. Su estructura, estabilidad y parámetro de red son lo que permiten que hoy en día este material sea una de los soportes más utilizados para el crecimiento epitaxial de, entre otros materiales, perovskitas—las cuales son de gran interés ya que en esta familia se encuentran, por ejemplo, los superconductores de alta temperatura.

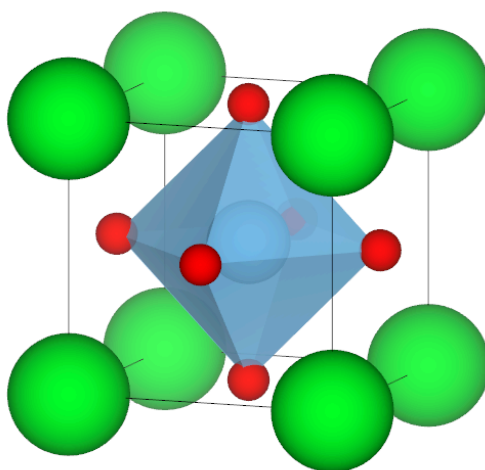


Figura 0.11: Estructura cristalina del STO. El átomo de Sr se marca con el color verde, el de Ti con azul y los O con rojo. Se incluye también el octaedro TiO_6^{8-} .

En la estructura cúbica del STO el Ti se encuentra rodeado por seis oxígenos formando un octaedro de coordinación TiO_6^{8-} , lo que lleva a una pérdida de degeneración en la energía de los orbitales 3d del elemento (formando los dos grupos, t_{2g} y e_g). Este efecto puede ser observado en el diagrama de bandas del STO *bulk* ([Figura 0.12.a](#)), donde en el punto Γ (el origen en el espacio recíproco, [Figura 0.12.b](#)) se observan dos niveles degenerados de mayor energía (correspondientes a los orbitales e_g), tres de menor (originadas en los t_{2g}), y que al moverse en alguna dirección la degeneración se rompe parcial o completamente—según la simetría del camino respecto a los orbitales, por ejemplo, en el camino Γ -X se mantiene la degeneración entre los orbitales d_{xz} y d_{xy} ya que estos son simétricos allí, mientras que d_{yz} no lo es ([Figura 0.13](#)). En el diagrama de bandas también es posible asociar las bandas de conducción y de valencia a orbitales de diferentes átomos, en este caso las primeras se corresponden a los orbitales d del Ti, mientras que las segundas a los p del oxígeno.

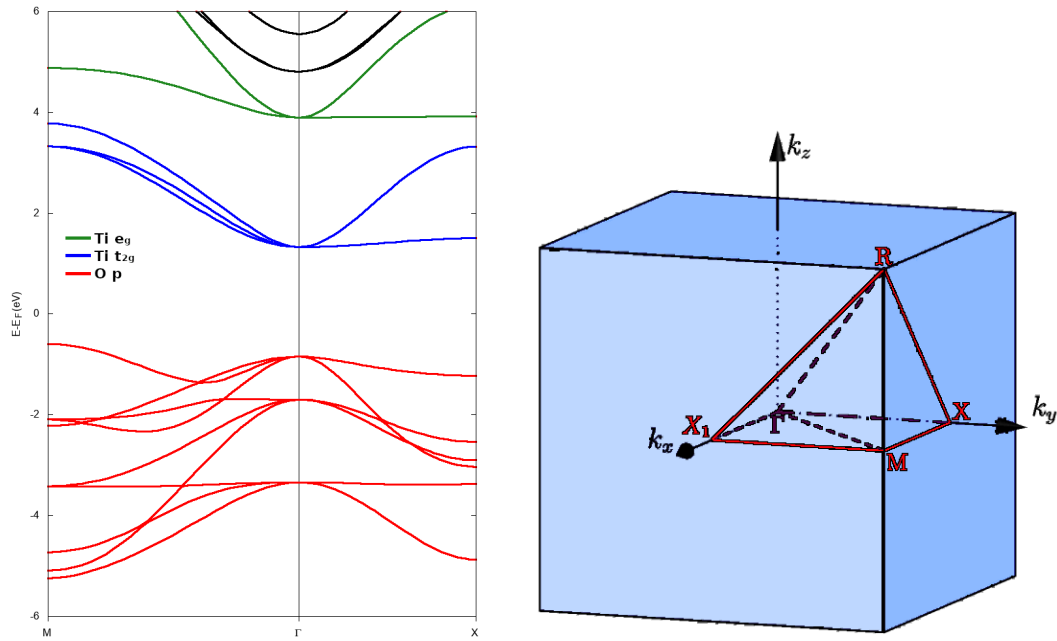


Figura 0.12: **a.** Diagrama de bandas para STO bulk obtenidos mediante Density Functional Theory. En rojo se encuentran las bandas correspondientes a orbitales p de oxígeno, en azul orbitales t_{2g} y en verde los e_g para el Ti. **b.** Figura donde se muestran nombres de algunos puntos especiales en el espacio recíproco para una red cúbica.

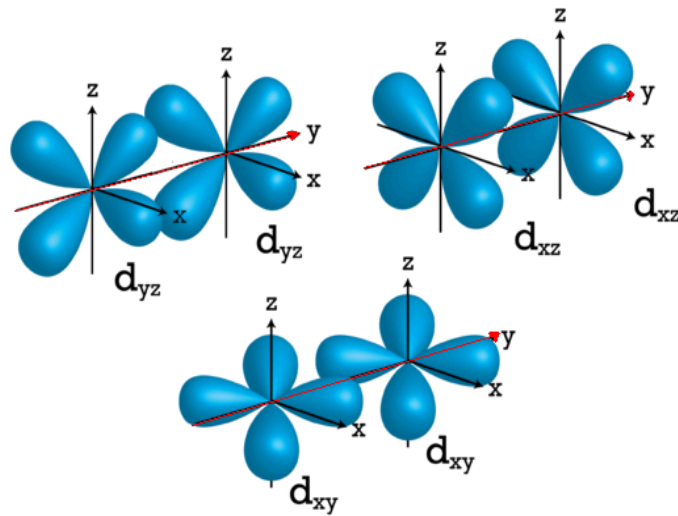


Figura 0.13: Imagen donde se muestra el origen de la degeneración en energía en las bandas correspondientes a los orbitales d_{xz} y d_{xy} en la dirección k_z , como se puede ver, la superposición entre orbitales del mismo tipo en esta dirección es igual en ambos, pero diferente a aquella del orbital d_{yz} . Acá también podemos identificar que la banda con menor dispersión en este camino se corresponde al orbital d_{xz} , ya que el *hopping* allí es mínimo (debido al bajo solapamiento entre orbitales).

En los últimos años este material pasó a tener un rol protagónico en el mundo de los sistemas bidimensionales debido a que en el año 2004 se encontró que en la juntura entre

el STO y otro aislante conocido como LAO (LaAlO_3 , aluminato de lantano) se forma un gas de electrones bidimensional (*two-dimensional electron gas*, 2DEG) [0.3]. Esto significa que lo que se observa es un estado conductor tipo metálico (gas de electrones) que se extiende en paralelo a la junta entre los materiales en vez de propagarse por todo el sistema, es decir, es bidimensional. Si bien todavía no se conoce a ciencia cierta cuál es el origen de la conducción aquí, existen algunas teorías que intentan explicar la aparición del fenómeno, dentro de estas las más aceptadas son: La catástrofe polar y las vacancias de oxígeno.

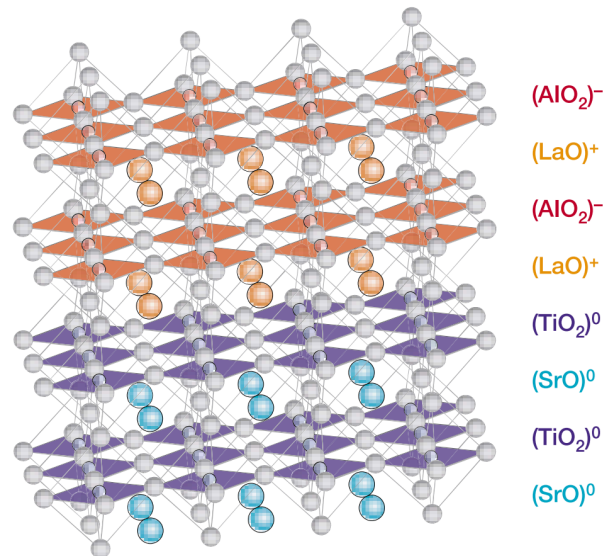


Figura 0.14: Interfaz entre STO y LAO donde se muestra la estructura tipo perovskita para ambos materiales, y además la carga de las diferentes capas. [0.3]

La primera de las teorías se basa en que, si bien las diferentes capas del STO crecido con orientación (100) (SrO y TiO_2) son eléctricamente neutras (de acuerdo a las cargas nominales al menos), esto no es así para el LAO (LaO^+ y AlO_2^-) (Figura 0.14); el problema es que esto, en principio, lleva a un potencial divergente al aumentar el número de capas del segundo material. Para entender mejor lo que pasa, podemos pensar a las diferentes capas del LAO como electrodos en un capacitor: Entre ellas el campo eléctrico es constante pero fuera vale cero, ya que se cancelan los campos eléctricos provenientes de diferentes capas con cargas de signo contrario; esto lleva a que el potencial crezca en la zona donde es no-nulo mientras que es constante en las otras zonas, pero nunca decrece—haciendo que aumente sin límite si no se hace nada. Dado que un potencial divergente no es favorable para el sistema, se va a llegar un punto donde la cantidad de capas depositadas supera un valor crítico y algo tiene que pasar. La explicación sugerida sobre lo que sucede acá se basa en una redistribución de cargas hacia las interfaces, lo que deja una carga de -0.5 en la junta con el STO y una $+0.5$ (o -0.5) en la superficie libre (Figura 0.15). Esto se puede lograr en la interfaz gracias a que el titanio, al ser un metal de transición, presenta

varios estados de oxidación posibles, permitiendo acomodar a los nuevos electrones donados—en otro caso el sistema posiblemente optaría por una reconstrucción estructural atómica para evitar la divergencia. El resultado de todo esto es que uno obtiene un voltaje oscilante en vez de uno divergente en el lado del LAO, mientras que en el STO uno pasa a tener una superficie dopada y conductora. El valor crítico de capas de LAO a partir del cual ocurre la reconstrucción electrónica—y la heterojuntura pasa de ser aislante a ser conductora—es de cuatro celdas unidad, lo que puede hallarse considerando que el potencial V generado por el apilamiento aumenta hasta el punto donde la energía de los electrones en la superficie se encuentran a la altura de la banda de conducción del STO, haciendo que la transferencia de carga puede darse espontáneamente ([Figura 0.16](#)).

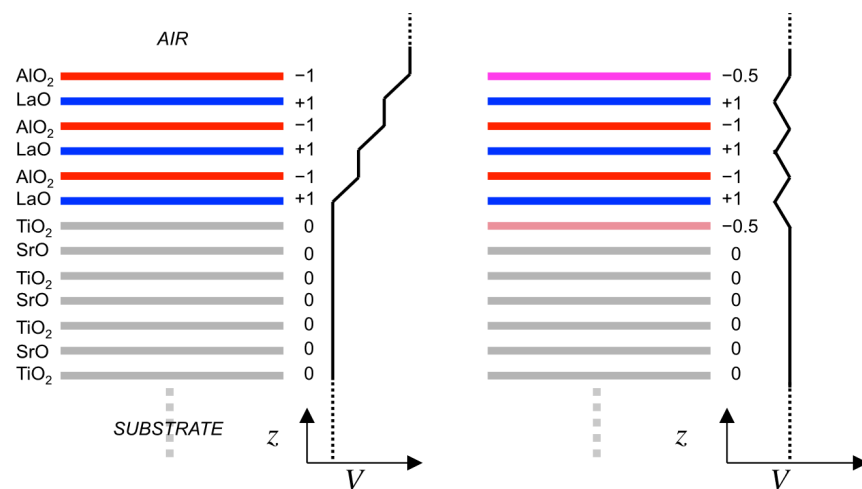


Figura 0.15: Esquema donde se muestra el potencial divergente para la interfaz STO/LAO si no se transfieren cargas a las superficies y como este se soluciona al hacerlo. [\[0.17\]](#)

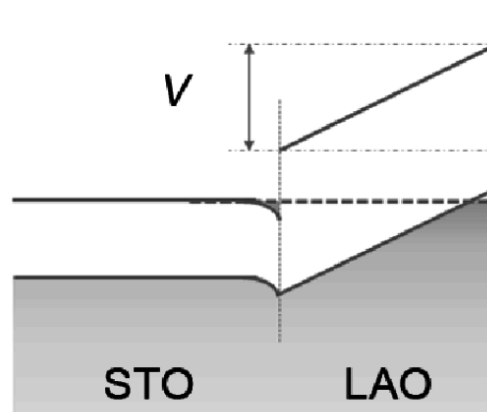


Figura 0.16: Esquema donde se muestra el origen de la conducción bajo la teoría de la catástrofe polar en la interfaz LAO-STO. [\[0.18\]](#)

La segunda teoría propone que la introducción de vacancias de oxígeno en el STO son las causantes del gas de electrones en la juntura. La explicación para esto se justifica ya que estos defectos:

- Dopan cada uno al sistema con dos electrones, permitiendo que luego empiecen a llenar la banda de conducción de los Ti (ya que los oxígenos se van como O y no como O^{2-})
- Dejan zonas cargadas positivamente donde previamente se ubicaban los átomos, generando un campo eléctrico que atrae y confina a los electrones en la superficie (ya que allí es donde se generan las vacancias); a su vez esto también permite disminuir la energía de las bandas debido que los electrones que dan lugar a estas se encuentran en presencia de un campo de signo opuesto.

Si asumimos que los defectos formados se encuentran uniformemente distribuidos en la superficie—y sólo en la superficie—podemos modelar al efecto del campo eléctrico mediante el potencial en forma de cuña inducido. La intensidad de este va a depender de la distancia a la superficie ($V = V(z)$), y podemos tratarlo como un pozo de potencial para los electrones—lo que nos va a permitir encontrar cómo van a modificarse las bandas de los e^- de esta zona si resolvemos la de Schrödinger (un caso simple para este potencial es el de la [Figura 0.17](#)).

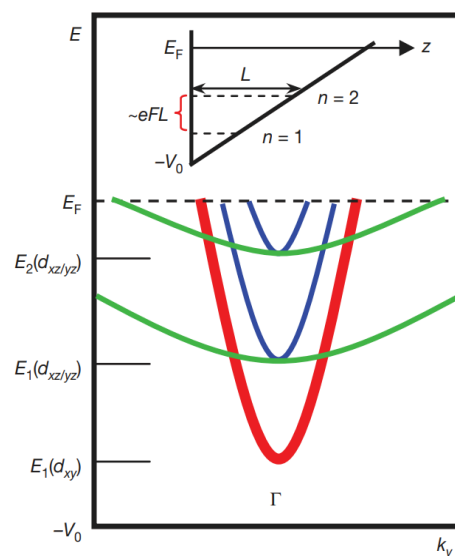


Figura 0.17: Esquema de potencial en forma de cuña que busca simular el efecto de las vacancias de oxígeno en la superficie. En el diagrama de abajo se muestra el efecto de este potencial sobre las bandas correspondientes a diferentes orbitales, donde las bandas con menor masa efectiva en la dirección del potencial (k_z), es decir, d_{xz} y d_{yz} , muestran diferentes autoestados ($n=1,2$) con separación de energía apreciable, mientras que para la banda correspondiente a d_{xy} no se llegan a distinguir estos diferentes autoestados (son prácticamente degenerados). [\[0.19\]](#)

Si bien esta última teoría no explica cómo se soluciona la catástrofe polar en el sistema, es útil como base para describir la formación de gases de electrones en otros sistemas donde el otro efecto no se dé pero si se observa el 2DEG. Un caso donde esto pasa es la superficie de STO desnudo con orientación (100) [0.19] [0.20]. Aquí la primera teoría no sirve como explicación ya que, como fue establecido previamente, cada capa en este material es eléctricamente neutra, por lo que la catástrofe polar no puede llegar a ocurrir. La segunda teoría en cambio es mucho más práctica, en especial porque se observa experimentalmente que el 2DEG se forma luego de irradiar la superficie del material (donde se pueden formar las vacancias) y que luego al exponer al material a una atmósfera rica en oxígeno el gas de electrones pierde intensidad [0.21] (dado que los oxígenos pueden nuevamente ocupar los sitios vacantes). De hecho, uno de los mayores problemas que presenta este material hoy en día y que lo hace no-apto para la fabricación de componentes de uso corriente es la baja estabilidad del gas de electrones a temperatura ambiente en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno, porque, como se dijo recién, se llenan las vacancias responsables del 2DEG.

Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo [22]

Uno de los métodos más útiles para el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales es la Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, ARPES). Si bien esta técnica permite obtener información sobre las propiedades del material *bulk*, también es frecuentemente utilizada para estudiar propiedades superficiales debido a su gran sensibilidad y resolución allí—que se obtiene controlando la energía de los fotones incidentes, modificando la penetración de estos en la muestra y, por lo tanto, nos permite enfocarnos únicamente en la zona próxima a la superficie.

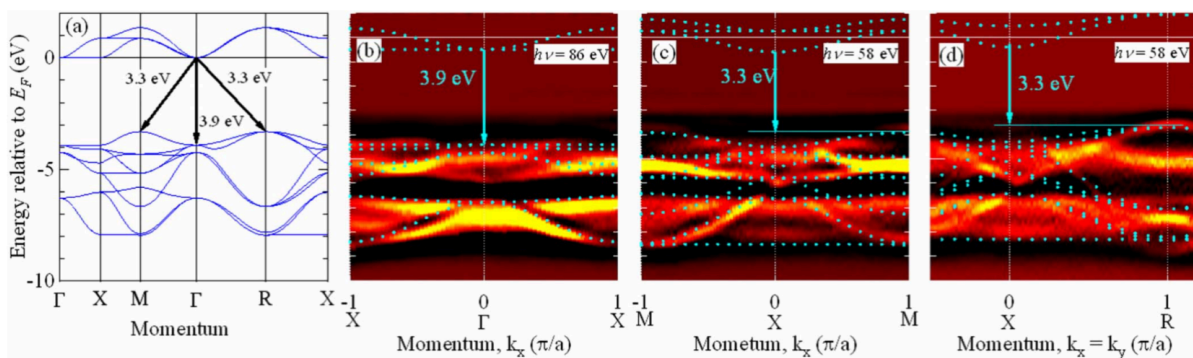


Figura 0.18: (b-d) Bandas de valencia del SrTiO_3 *bulk* obtenidas mediante cálculos y ARPES. [0.23]

El principio de funcionamiento de ARPES se basa en que al irradiar un material—con función trabajo, Φ , conocida—con un haz electromagnético monocromático con frecuencia ν

(en general esto se obtiene utilizando un sincrotrón) se emiten electrones fuera de él en todas las direcciones, siguiendo los principios del efecto fotoeléctrico. Si se recolectan las partículas, se les mide su energía cinética (E_{cin}) y el ángulo de salida respecto al de la muestra (ϑ), es posible obtener información tanto del momento cristalino paralelo a la superficie ($\mathbf{k}_{||}$) de estos dentro de la muestra, como de su energía de unión (*binding energy*, E_B) utilizando:

$$E_{cin} = h\nu - \Phi - |E_B| \quad (0.7)$$

$$\hbar \mathbf{k}_{||} = \sqrt{2mE_{cin}} \sin \vartheta \quad (0.8)$$

En este tipo de experimentos no es posible obtener información sobre la componente de momento cristalino perpendicular a la superficie ya que el número cuántico correspondiente deja de tener sentido porque se pierde la simetría translacional en esta dirección (debido a que deja de existir el cristal), y los efectos tales como la difracción de los electrones al salir del cristal a través de la superficie hacen que el valor calculado difiera del real.

Teoría del Funcional de la Densidad^[0.24]

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT ^[0.25] ^[0.26]) es uno de los métodos de simulación de propiedades electrónicas de materiales más utilizados hoy en día, debido a que es menos caro (computacionalmente) que otros métodos alternativos y permite obtener resultados muy precisos en una gran variedad de casos. Su nombre proviene del hecho de que en vez de trabajar con la función de onda electrónica, se utiliza la densidad electrónica para obtener el estado fundamental del sistema—la cual es más sencilla ya que solo depende de tres coordenadas espaciales ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$, donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ son las funciones de onda base para los diferentes orbitales del sistema, y f_i es la ocupación del orbital i), en vez de $4N_e$ variables como ocurre al utilizar el método de Hartree-Fock (donde N_e es la cantidad de electrones, ya que cada uno de estos tiene tres coordenadas espaciales más una adicional de spin), y a su vez esta contiene toda la información del sistema.

El objetivo del método es encontrar el estado fundamental del sistema; allí la densidad electrónica correspondiente es aquella que minimiza la energía total mediante el funcional $E[\rho(x,y,z)]$. El problema que uno encuentra es que no se conoce la forma exacta del

funcional, solo se sabe que está compuesto por dos partes, una asociada a la atracción electrón-núcleo, y otra asociada a la energía cinética e interacción electrón-electrón ($F[\rho(x,y,z)]$)—entre estas, la segunda parte es la que no se conoce completamente.

La forma con la que se trabaja este sistema actualmente es mediante la utilización de las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) [0.27] [0.28]. Bajo esta metodología la energía cinética se toma como aquella de un sistema de electrones no interactuando entre sí (como la suma de energía cinética de los diferentes orbitales):

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (0.9)$$

Y la repulsión entre electrones se toma como una interacción coulombiana de la siguiente forma:

$$E_{e-e} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (0.10)$$

Un problema inmediato que se puede ver en este último término es que uno considera la repulsión de un electrón consigo mismo. Para intentar mitigar efectos como este—y muchos otros introducidos por las aproximaciones realizadas—se introduce un cuarto término a la ecuación, denominado energía de intercambio y correlación (*exchange-correlation*), el cual se asume que considera todas las diferencias entre la energía de nuestro sistema simulado y el real. Así llegamos a que la energía total es:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (0.11)$$

donde V_{ext} es el potencial que representa, por ejemplo, la atracción electrón-núcleo. Existen muchas aproximaciones para este término $E_{xc}[\rho]$, desde las que únicamente dependen del valor de ρ en cada punto (Local Density Approximation, LDA [0.28]), hasta algunas que dependen también de la primera derivada (Generalized Gradient Approximation, GGA [0.29]) o incluso de su derivada segunda (denominadas Meta-GGA). La elección de este puede depender de, por ejemplo, la variación de la densidad en el espacio: Si esta es baja tal vez la aproximación local es suficiente para modelar al sistema, pero en casos tales como aquellos con orbitales d donde esta variación es mayor puede que no sea suficiente y pase a ser conveniente utilizar aproximaciones como la GGA.

Una vez elegida la aproximación a utilizar para la $E_{xc}[\rho]$, se toma un valor inicial para la densidad electrónica (ρ_0), para obtener el potencial de Kohn-Sham (KS) efectivo, $V_{KS}[\rho_0]$, y luego construir el hamiltoniano de KS. Con esto se resuelve la ecuación:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (0.12)$$

Con la salida se obtiene la nueva densidad de carga para el sistema $\rho_1 = \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ y se repite el procedimiento hasta que la diferencia entre la densidad de dos corridas sucesivas sea menor a cierto error determinado por el usuario; una vez que esto pasa se considera que el proceso terminó y que lo que se tiene es la densidad de carga final correspondiente a nuestro sistema simulado. El proceso iterativo descrito se denomina “autoconsistencia” (*self-consistency*, SC, [Figura 0.19](#)). El nombre del método proviene del hecho de que el objetivo es encontrar la densidad electrónica que, al resolver las ecuaciones de KS utilizando el potencial construido siguiendo la metodología correspondiente, devuelva la misma ρ con la que se generó el potencial, es decir, que sea consistente.

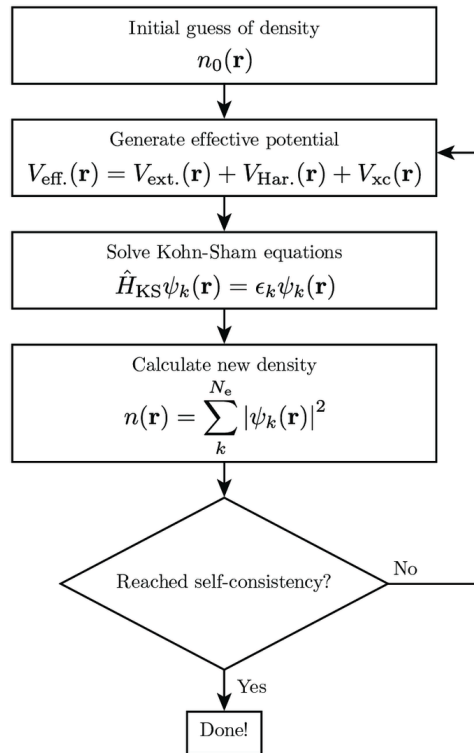


Figura 0.19: Diagrama de flujo utilizado durante los cálculos de DFT, en este caso $n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga (equivalente a $\rho(\mathbf{r})$). [\[0.30\]](#)

Para resolver esta última ecuación generalmente conviene elegir una base ortogonal de funciones con la que describir los orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$. Una de las alternativas para esto es elegir ondas planas (Plane Waves, PW), y así aprovechar la periodicidad del sistema. Estas tienen la siguiente forma:

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (0.13)$$

donde $\mathbf{G}$ es un vector de la red recíproca, Ω el volumen de la celda y $\mathbf{k}$ es un vector en la red recíproca dentro de la primera zona de Brillouin. De esta forma los orbitales pueden ser escritos utilizando a las ondas planas como base según:

$$\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (0.14)$$

En la práctica se define un valor $\mathbf{G}_{\text{cut}}$ máximo donde se trunca la serie para disminuir el costo de los cálculos, la elección del valor (o la energía asociada $|\mathbf{G}_{\text{cut}}| < \sqrt{\frac{2mE_{\text{cut}}}{\hbar^2}}$) varía con el sistema y el nivel de convergencia buscado, por lo que es algo que tiene que estudiarse cuando se empiecen a realizar las simulaciones. Los coeficientes $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ pueden obtenerse de la siguiente manera:

$$C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (0.15)$$

Lo que queda hacer para poder utilizar esta base es proyectar el hamiltoniano de la ecuación (12) en las ondas planas y obtener la ecuación final de autovalores. Haciendo esto se llega a:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (0.16)$$

donde $\tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ es la transformada de Fourier del potencial (también expresado como combinación de ondas planas y con su propia energía de corte), que incluye los términos de intercambio-correlación, potencial externo y repulsión coulombiana entre electrones.

Un inconveniente de la base de PW es que si consideramos el sistema completo—con todos sus electrones—la condición de ortogonalidad de los electrones de valencia con los más cercanos al núcleo (los cuales no participan en las uniones químicas), hace que los

primeros tengan una gran cantidad de nodos en esta zona, o que presenten picos pronunciados—ambas cosas son contraproducentes ya que aumentan mucho el valor de G_{cut} necesario para describir a las funciones de onda de manera apropiada, lo que hace más caras y lentas a las simulaciones. Es importante entonces buscar formas de reemplazar a la función de onda real de los electrones de valencia en esta zona, por una más suave y sin nodos, la cual, si bien no es solución del problema original completo, es solución de un sistema alternativo más sencillo donde el potencial original fue reemplazado por un *pseudopotencial* (PP) que permita obtener las mismas energías que el original, y cuya función de onda resultante se comporta igual que la real a partir de cierto radio (Figura 0.20).

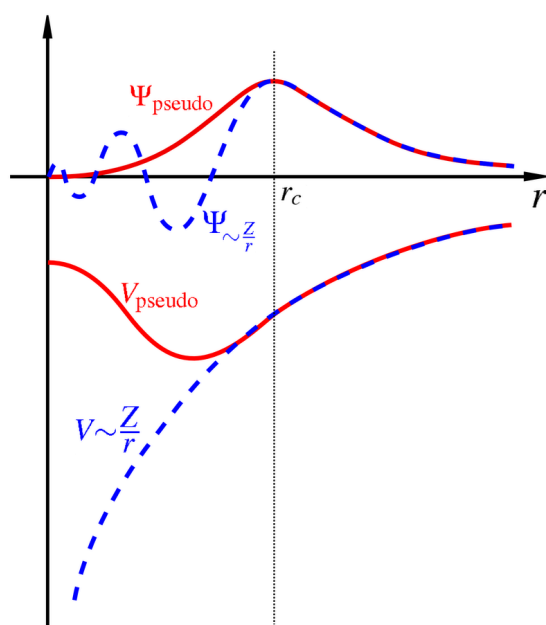


Figura 0.20: Diagrama donde se muestran el potencial real (azul punteado) y pseudopotencial (línea continua roja) y función de onda para ambos potenciales. Se puede observar como el potencial original coulombiano lleva a una función de onda con varios nodos, los cuales son eliminados con la utilización de un PP. También se ve cómo a partir de cierto radio r_c tanto el potencial como la función de onda coinciden (y, dado los pequeños valores para estos radios, no existe influencia de esta parte interna sobre los enlaces químicos entre diferentes átomos). [0.31]

Por ahora se mostró como se encara al problema cuando se considera un único valor de $\mathbf{k}$ en la ZB, pero en muchos sistemas (como por ejemplo en metales) es útil tener información de una gran cantidad de puntos para obtener, por ejemplo, la superficie de Fermi. Dado que es imposible resolver infinitos puntos dentro de este espacio, en general se utilizan diferentes mallados que permiten obtener un muestreo “representativo” de esta zona considerando la simetría de la celda. Una vez determinado el mallado a utilizar—o equivalentemente las coordenadas de los puntos de interés—se procede a resolver la

[Ecuación 0.12](#) para las coordenadas y luego se acoplan las densidades electrónicas obtenidas mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_{\mathbf{k}}} f_i^{(\mathbf{k})} |\varphi_i^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})|^2 \quad (0.17)$$

siendo $\omega_{\mathbf{k}}$ el peso correspondiente a los puntos del mallado (cuyo valor depende de la simetría de la celda estudiada y del punto $\mathbf{k}$) y $N_{\mathbf{k}}$ la cantidad de estados ocupados en el punto $\mathbf{k}$. Si bien hacer esto permite obtener una densidad electrónica más representativa del sistema real, también aumenta los tiempos de cálculo y recursos requeridos (ya que se está resolviendo la ecuación original para cada punto), así que es conveniente elegir la menor malla que permita obtener una convergencia adecuada para la propiedad estudiada.

Una ventaja de trabajar con “superceldas”—es decir, celdas que incluyan varias celdas unidad—es que al aumentar el tamaño de la celda en el espacio real, la ZB correspondiente en el espacio recíproco disminuye y, por lo tanto, es posible obtener información de varios puntos $\mathbf{k}$ de la celda original en uno solo de la supercelda—debido a que las reflexiones de las bandas hacen que la información de estas diferentes coordenadas se condense a un único punto. Aún así esta no es una manera conveniente de incrementar el muestreo dado que los recursos requeridos para trabajar con celdas de mayor tamaño no compensa el incremento en la cantidad de información obtenida por punto, y en general trabajar con sistemas de menor tamaño y mallas más finas termina siendo más conveniente si lo que se busca puede ser representado fácilmente de esta manera.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de las vacancias de oxígeno, la superficie del STO y algunas de las diferentes terminaciones que puede presentar, mediante el uso de la simulación de DFT. Para esto se van a simular primero los efectos de las superficies prístinas, sin defectos—comparando bien las particularidades de las diferentes terminaciones encontradas—luego se pasará a introducir las vacancias, buscando ver los efectos que estas traen consigo al sistema y comparar con trabajos experimentales de la bibliografía; y por último se analizará la difusión de los defectos, ya que los sistemas reales son dinámicos, es importante ver también qué es lo que pasa con las vacancias luego de ser introducidas en la superficie del material.

Referencias

- [0.1] —Transistor Count and Moore's Law – 2011. Wgsimon. Wikimedia Commons. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Transistor_Count_and_Moore%27s_Law_-_2011.svg
- [0.2] —Moore, G.E. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 4.
- [0.3] —Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. (2004). A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427(6973), 423–426. <https://doi.org/10.1038/nature02308>
- [0.4] —Thiel, S., Hammerl, G., Schmehl, A., Schneider, C. W., & Mannhart, J. (2006). Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures. *Science*, 313(5795), 1942–1945. <https://doi.org/10.1126/science.1131091>
- [0.5] —Cen, C., Thiel, S., Mannhart, J., & Levy, J. (2009). Oxide Nanoelectronics on Demand. *Science*, 323(5917), 1026–1030. <https://doi.org/10.1126/science.1168294>
- [0.6] —Mannhart, J., & Schlom, D. G. (2010). Oxide Interfaces—An Opportunity for Electronics. *Science*, 327(5973), 1607–1611. <https://doi.org/10.1126/science.1181862>
- [0.7] —Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*.
- [0.8] —*Delocalized Bonding and Molecular Orbitals*. Retrieved Mar 17, 2025, from <https://users.highland.edu/~jsullivan/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-03-delocalized-bonding-and-molecu.html>
- [0.9] —Solid State Electronic Band Structure. Chetvorno. Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solid_state_electronic_band_structure.svg
- [0.10] —Khomskii, D. I. (2014). *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139096782>
- [0.11] —Uchida, S. U. S. (1993). Recent Progress in High-T_c Superconductor Research: Unique and Novel Metallic State in Doped CuO₂ Plane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9R), 3784. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3784>
- [0.12] —Ramirez, A. P. (1997). Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39), 8171–8199. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005>
- [0.13] —Sawa, A. (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, 11(6), 28–36. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6)
- [0.14] —*bands_Cu.png*. Germain Salvato Vallverdu. Retrieved Mar 17, 2025, from https://gvallver.perso.univ-pau.fr/wp/wp-content/uploads/bands_Cu.png
- [0.15] —Ngai, J. H., Walker, F. J., & Ahn, C. H. (2014). Correlated Oxide Physics and Electronics. *Annual Review of Materials Research*, 44(1), 1–17. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113248>

- [0.16] –Tokura, Y. (2003). Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides. *Physics Today*, 56(7), 50–55. <https://doi.org/10.1063/1.1603080>
- [0.17] –Bristowe, N. C., Ghosez, P., Littlewood, P. B., & Artacho, E. (2014). The origin of two-dimensional electron gases at oxide interfaces: Insights from theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(14), 143201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/14/143201>
- [0.18] –Liang, H., Cheng, L., Zhai, X., Pan, N., Guo, H., Zhao, J., Zhang, H., Li, L., Zhang, X., Wang, X., Zeng, C., Zhang, Z., & Hou, J. G. (2013). Giant photovoltaic effects driven by residual polar field within unit-cell-scale LaAlO₃ films on SrTiO₃. *Scientific Reports*, 3(1), 1975. <https://doi.org/10.1038/srep01975>
- [0.19] –Santander-Syro, A. F., Copie, O., Kondo, T., Fortuna, F., Pailhès, S., Weht, R., Qiu, X. G., Bertran, F., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Herranz, G., Bibes, M., Reyren, N., Apertet, Y., Lecoœur, P., Barthélémy, A., & Rozenberg, M. J. (2011). Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature*, 469(7329), 189–193. <https://doi.org/10.1038/nature09720>
- [0.20] –Aiura, Y., Hase, I., Bando, H., Yasue, T., Saitoh, T., & Dessau, D. S. (2002). Photoemission study of the metallic state of lightly electron-doped SrTiO₃. *Surface Science*, 515(1), 61–74. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01784-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01784-3)
- [0.21] –Walker, S. M., Bruno, F. Y., Wang, Z., de la Torre, A., Riccò, S., Tamai, A., Kim, T. K., Hoesch, M., Shi, M., Bahramy, M. S., King, P. D. C., & Baumberger, F. (2015). Carrier-Density Control of the SrTiO₃ (001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES. *Advanced Materials*, 27(26), 3894–3899. <https://doi.org/10.1002/adma.201501556>
- [0.22] –Damascelli, A., Hussain, Z., & Shen, Z.-X. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75(2), 473–541. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
- [0.23] –Takizawa, M., Maekawa, K., Wadati, H., Yoshida, T., Fujimori, A., Kumigashira, H., & Oshima, M. (2009). Angle-resolved photoemission study of Nb-doped SrTiO₃. *Physical Review B*, 79(11), 113103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.113103>
- [0.24] –Kohanoff, J. (2006). *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*.
- [0.25] –Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1), 73–79. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
- [0.26] –Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>

- [0.27] –Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [0.28] –Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [0.29] –Langreth, D. C., & Mehl, M. J. (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4), 1809–1834. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1809>
- [0.30] –Tidholm, J. (2020). *Lattice dynamics: From fundamental research to practical applications*. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-170800>
- [0.31] –Sketch Pseudopotentials. Wolfram Quester. Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sketch_Pseudopotentials.png

Métodos

LabSim

El trabajo fue llevado a cabo en el Departamento de Física de Materia Condensada, dentro de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, en el Centro Atómico Constituyentes, CNEA. Allí pudimos hacer uso de los *clusters* presentes—que consisten en varias computadoras configuradas de manera tal que trabajen en paralelo como una—donde se realizaron la mayor parte de las simulaciones hechas durante la tesis. Estos, a diferencia de la mayoría de las computadoras personales, tienen la ventaja de contar con una gran cantidad de CPU's y memoria RAM, permitiendo disminuir los tiempos de ejecución de los cálculos.

Quantum ESPRESSO

Si bien existen muchos programas que nos permiten hacer tanto las simulaciones de DFT como el resto de tipo de cálculos que buscamos realizar en el transcurso de la tesis, se optó por trabajar con Quantum ESPRESSO (QE) [\[0.32\]](#) [\[0.33\]](#), el cuál es un *software* de código abierto que utiliza una base de ondas planas para las funciones de onda y pseudopotenciales. El *software* cuenta con el prestigio de ser desarrollado por miembros de grupos de varias instituciones de renombre, tales como la Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA), el Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP), CINECA, la Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne y el Oden Institute for Computational Engineering and Sciences en la University of Texas de Austin. La versión del software utilizada durante el trabajo fue la 7.0 que, si bien no es la más nueva, era la más reciente instalada en el *cluster* al iniciar el trabajo (además los cambios introducidos en las actualizaciones más recientes no eran pertinentes a lo estudiado acá, por lo que no las consideramos necesarias). El QE tiene la ventaja adicional de tener una gran cantidad de módulos dentro del programa principal que permiten realizar cálculos tales como: Autoconsistencia (SCF), diagramas de bandas, superficies de Fermi, etc.; pero también, gracias a su naturaleza como programa de código abierto, existen muchos módulos adicionales desarrollados por miembros de la comunidad que permiten expandir aún más las funciones del programa, haciendo que sea muy versátil.

Pseudopotenciales y Convergencia

Como fue mencionado, el QE utiliza pseudopotenciales para realizar los cálculos de DFT; el problema con los PP es que existe una gran variedad, y uno tiene que determinar cual de todos es el más adecuado para el sistema a trabajar. Para esto se consultó la bibliografía, determinando cuál era el tipo de PP más utilizado en este tipo de sistemas, y dentro de los seleccionados se buscó en la librería de Materials Cloud [\[0.34\]](#) un PP que esté disponible para todos los elementos relevantes al trabajo (Sr, Ti y O). Una vez seleccionado el pseudopotencial—que para nosotros fue el GBRV [\[0.35\]](#) (de ondas planas del tipo GGA) ya que nos dio los mejores resultados durante las pruebas iniciales—pasamos a buscar los parámetros de convergencia correspondientes al sistema trabajado, buscando un error menor a los 0,05 eV; de esta forma hallamos que las energías de corte fueron: 60 Ry para las funciones de onda, y 300 Ry para la densidad de carga y el potencial; en todos los casos (salvo que se indique lo contrario) se utilizó una grilla uniforme de 4 x 4 x 2 para los puntos del espacio recíproco.

Nudged Elastic Band

Tal y como dijo en la introducción, uno de los objetivos del trabajo fue simular la energía de migración para las vacancias de oxígeno en función de la distancia a la superficie en el sistema. Para lograrlo hicimos uso de uno de los paquetes incluidos en QE denominado *Nudged Elastic Band* (NEB [\[0.36\]](#) [\[0.37\]](#)). Este tipo de cálculos nos permiten obtener el camino de mínima energía (*Minimum Energy Path*, MEP) entre dos configuraciones diferentes de nuestro sistema—denominadas imagen inicial y final. El recorrido en el camino de mínima energía se denomina coordenada de reacción, y la barrera energética encontrada para el proceso estudiado se corresponde a su energía de activación. Por ejemplo, si buscamos simular la difusión de vacancias podemos elegir una imagen inicial donde la vacancia se encuentre en un sitio, y luego crear una imagen final que se corresponda al mismo sistema con este defecto en un sitio vecino. Una vez determinado el camino que se quiere realizar ya se pueden iniciar los cálculos de NEB. Luego de que esta finalice, habiendo llegado a un camino cuyo error sea menor al buscado, la barrera energética—la diferencia de energía entre el punto máximo y la energía de la imagen inicial—corresponderá a la energía de activación para la migración de vacancias.

El principio de funcionamiento de este método ([Figura 0.21](#)) consiste en, una vez dadas las imágenes iniciales y finales, obtener las configuraciones intermedias mediante la interpolación lineal entre las imágenes dadas e imponer entre imágenes sucesivas una fuerza tipo resorte en la dirección de la coordenada de reacción—de ahí el nombre *Elastic*

Band—la cual se minimizará cuando el sistema llegue al MEP (ya que aquí se tiene la barrera de energía mínima y cualquier perturbación la aumentaría).

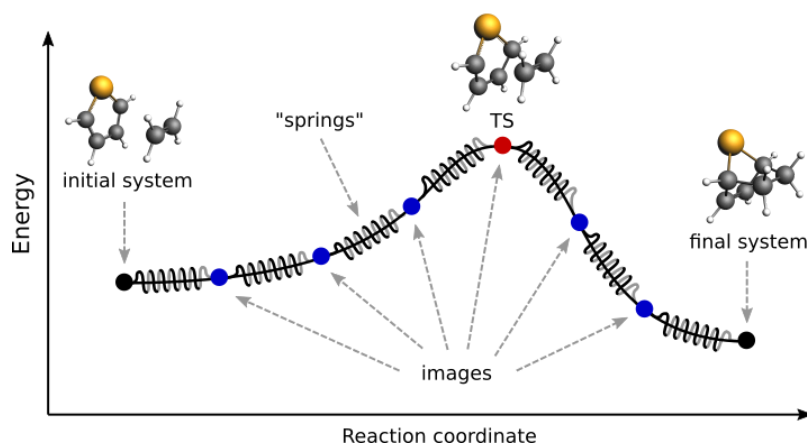


Figura 0.21: Se puede observar en esta figura como funciona NEB de manera esquemática. Se observan las diferentes imágenes, unidas entre sí mediante resortes. La imagen TS (*transition state*, también conocido como complejo activado). [\[0.38\]](#)

El método clásico de NEB mantiene fija la distancia entre imágenes en la coordenada de reacción y, si bien es útil para encontrar el MEP, no es muy preciso a la hora de encontrar la barrera energética—ya que nada asegura que la distribución de imágenes dada es tal que el punto máximo coincide con una de estas. Una alternativa (no muy conveniente) para solucionarlo es aumentar la cantidad de imágenes; el problema obvio de este arreglo es que aumenta de manera completamente innecesaria los tiempos de cálculo—que de por sí ya son largos—y a la vez no permite ganar mucha información adicional para justificarlo. Lo que se suele hacerse para remediar esto es utilizar una modificación de NEB denominada *Climbing Image* (CI [\[0.39\]](#)); cuando uno utiliza CI puede obtener la barrera de manera más eficientemente eliminando la fuerza restitutiva a la imagen de mayor energía, permitiéndole moverse libremente en la dirección de la coordenada de reacción. Así uno logra que la imagen pueda *escalar* en energía y llegar al punto máximo en esta dirección (pero mínimo en el resto, porque es el MEP), hallando al punto silla con una cantidad menor de imágenes.

Desdoblamiento de Bandas

Un problema que trae el aumentar el tamaño de una celda de simulación en el espacio real—que es algo que vamos a tener que hacer para poder trabajar con superficies o sistemas con defectos—es que hace que la celda correspondiente en el espacio recíproco disminuya proporcionalmente; por ejemplo, si trabajamos con una supercelda con estructura cúbica y parámetro de red na (siendo n un número entero y a el parámetro de red de la

celda primitiva), el borde de la ZB se encontrará en $\pi/(na)$. Esto lleva a que los diagramas de los sistemas de mayor tamaño sean más difíciles de leer, ya que al llegar al borde de la ZB las bandas se van a reflejar, haciendo que algo que podía verse inicialmente como solo una, pase ahora a mostrarse cómo varias, haciendo más complicada su interpretación. Esto se puede visualizar fácilmente pensando en un sistema simple con una única banda ([Figura 0.22](#)). Si consideramos ahora que al mismo se le duplica el tamaño de la celda unidad, la ZB se verá reducida a su vez a la mitad (ya que el a ahora corresponde a $2a$). La banda original de la celda unidad entonces se verá reflejada al llegar al borde de la ZB, duplicando la cantidad total en la celda de mayor tamaño.

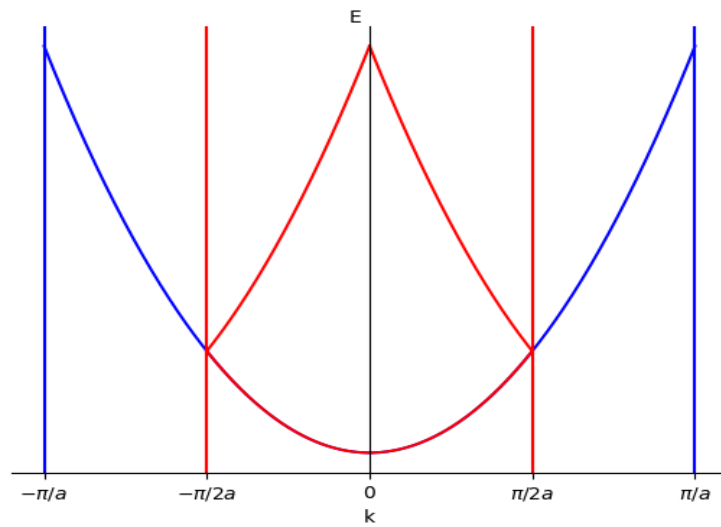


Figura 0.22: Bandas para la celda unidad con parámetro de red a (en azul) y para una supercelda con parámetro de red $2a$ (en rojo). Se puede observar cómo al disminuir el tamaño de la ZB se pasa a tener dos bandas en vez de una sola.

Con este ejemplo relativamente sencillo podemos entender cómo, si queremos simular superceldas grandes de sistemas reales que cuentan con una gran cantidad de bandas, el trabajar con los diagramas de bandas normales puede hacer que estos sean poco prácticos. El método conocido como *Desdoblamiento de Bandas* (*Band Unfolding* [\[0.40\]](#)) permite proyectar las bandas obtenidas en un cálculo realizado con una supercelda, en el espacio recíproco correspondiente a la celda unidad original, desdoblando las espejadas para obtener únicamente las del caso simple. Esto nos permite analizar los resultados con mayor facilidad, relacionarlas al sistema puro y sin defectos del *bulk*, y poder comparar los diagramas obtenidos en celdas de mayor tamaño con los resultados experimentales encontrados en ARPES.

El programa utilizado para realizar el desdoblamiento con los resultados del QE fue *unfold-x* [0.41] [0.42], creado por Pietro Bonfà. Para utilizarlo primero se tiene que encontrar la matriz M —que convierte los vectores de la celda primitiva ($\mathbf{a}$) a los de la supercelda ($\mathbf{A}$) mediante $\mathbf{A} = M \cdot \mathbf{a}$ —y especificar el camino que se busca recorrer en el diagrama de bandas (en coordenadas del espacio recíproco de la celda primitiva). Luego de esto, se obtiene la lista de coordenadas para el cálculo de bandas en el espacio recíproco de la supercelda, se realiza la simulación, y finalmente comienza el *unfolding* propiamente dicho. Una vez finalizado, obtenemos un archivo de salida .dat con las bandas desdobladas—que puede ser visualizado utilizando el programa gnuplot por ejemplo.

Programas adicionales

Además de los programas mencionados hasta ahora, se utilizaron algunos más cuya función principal fue la visualización o edición de los resultados obtenidos, no para la generación de nuevos. Estos programas fueron XCrySDen [0.43] (que nos permitió visualizar estructuras de archivos de entrada para verificar que estén correctos), VESTA [0.44] (para ver todo lo relacionado a densidades de carga y para obtener las figuras de los sistemas), Gnuplot [0.45] (para gráficos tales como diagramas de bandas y gráficos de energía vs coordenada de reacción), y Gimp [0.46] (para la edición de imágenes).

Referencias

- [0.32] –Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Corso, A. D., Gironcoli, S. de, Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [0.33] –Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., Gironcoli, S. de, Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [0.34] –G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet and N. Marzari, npj Computational Materials 4, 72 (2018), <http://materialscloud.org/sssp>

- [0.35] –Garrrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science*, 81, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
- [0.36] –Jónsson, H., Mills, G., & Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (pp. 385–404). WORLD SCIENTIFIC. https://doi.org/10.1142/9789812839664_0016
- [0.37] –Mills, G., Jónsson, H., & Schenter, G. K. (1995). Reversible work transition state theory: Application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surface Science*, 324(2), 305–337. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)00731-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)00731-4)
- [0.38] –Nudged Elastic Band (NEB). Retrieved Mar 17, 2025, from <https://www.scm.com/doc/AMS/Tasks/NEB.html>
- [0.39] –Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
- [0.40] –Ku, W., Berlijn, T., & Lee, C.-C. (2010). Unfolding First-Principles Band Structures. *Physical Review Letters*, 104(21), 216401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.216401>
- [0.41] –bonfus / unfold-x—Bitbucket. Retrieved Mar 17, 2025, from <https://bitbucket.org/bonfus/unfold-x/src/master/>
- [0.42] –Pacilè, D., Cardoso, C., Avvisati, G., Vobornik, I., Mariani, C., Leon, D. A., Bonfà, P., Varsano, D., Ferretti, A., & Betti, M. G. (2021). Narrowing of d bands of FeCo layers intercalated under graphene. *Applied Physics Letters*, 118(12), 121602. <https://doi.org/10.1063/5.0047266>
- [0.43] –Kokalj, A. (1999). XCrySDen—A new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3–4), 176–179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
- [0.44] –Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [0.45] –Gnuplot homepage. (n.d.). Retrieved April 22, 2025, from <http://gnuplot.info/>
- [0.46] –GIMP - Downloads. (n.d.). Retrieved April 22, 2025, from <https://www.gimp.org/downloads/>

Capítulo I: Superficies de SrTiO_3

A lo largo del trabajo se estudiaron principalmente dos de las posibles terminaciones que pueden presentarse en el sistema SrTiO_3 con orientación (001): la superficie SrO y la TiO_2 ([Figura 1.1](#)). En principio uno puede pensar que estas dos variantes son equiprobables, pero experimentalmente se encuentra que es más fácil obtener una con terminación que consiste únicamente en TiO_2 ya que existen ataques y procedimientos conocidos que permiten eliminar selectivamente al SrO para tener una superficie con composición uniforme [\[1.1\]](#). Algunas de las características compartidas por ambas terminaciones es que las dos son no-polares (en principio, como veremos más adelante) y que son eléctricamente neutras—ya que las cargas nominales de los cationes se compensan con la de los aniones de la propia capa—a diferencia de lo que ocurre en, por ejemplo, la superficie (111) de este mismo material donde se tienen capas alternadas de SrO_3^{4-} y Ti^{4+} .

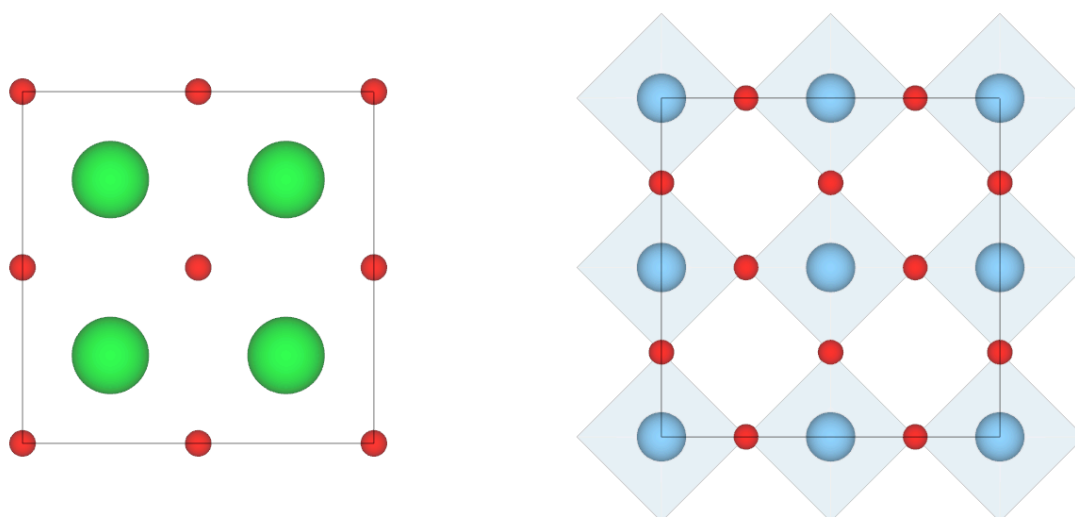


Figura 1.1: Superficies de SrO y TiO_2 con orientación (001) del SrTiO_3 . En la superficie de TiO_2 también se muestra el rombo que representa la proyección del octaedro TiO_6^{8-} en el plano xy .

Si bien se puede pensar que las terminaciones SrO y TiO_2 son las únicas posibles en la dirección (001), dado que en el material el apilamiento en esta dirección consiste en una disposición alternada de los planos mencionados, esto no es tan así. Es cierto que haciendo cortes paralelos a este plano en el STO uno sólo puede obtener las dos configuraciones ya establecidas, y también es verdad que en términos de composición química estas son las únicas opciones (ya que se tiene que seguir manteniendo la neutralidad eléctrica), pero uno no tiene por qué mantener la estructura de las capas del *bulk* en la superficie, si existen alternativas que hacen que la energía sea menor. En la práctica uno encuentra que, según

los parámetros experimentales utilizados durante la preparación de las muestras (tales como temperatura, presión y atmósfera utilizada en los tratamientos térmicos), se puede llegar a obtener, por ejemplo, reconstrucciones superficiales constituidas por dos capas consecutivas de TiO_2

Dada la gran variedad de condiciones experimentales de preparación, y el hecho de que las reconstrucciones no tienen por que seguir la estructura del *bulk*, uno encuentra que existe una gran variedad de alternativas para la configuración atómica superficial; dentro de todas estas opciones, durante las simulaciones elegimos trabajar con una que sea del tipo 2×2 —lo que significa que el parámetro de red correspondiente a la reconstrucción es el doble del correspondiente al del *bulk*, tanto en la dirección x como y . La justificación principal de su elección fue debido a limitaciones computacionales, ya que reconstrucciones de mayor tamaño requieren sistemas mayores, lo que implica más átomos, tiempo de cálculo, memoria utilizada, etc. Si bien eligiendo el tamaño de la reconstrucción ya estamos restringiendo mucho las posibilidades, existe aún una gran variedad de disposiciones atómicas diferentes que pueden cumplir con este requerimiento, por lo que para quedarnos con una sola se consultó otros trabajos que analizaron muchas configuraciones alternativas y luego optamos por estudiar aquella superficie que mostraba menor energía superficial ([Figura 1.2](#)) [1.2].

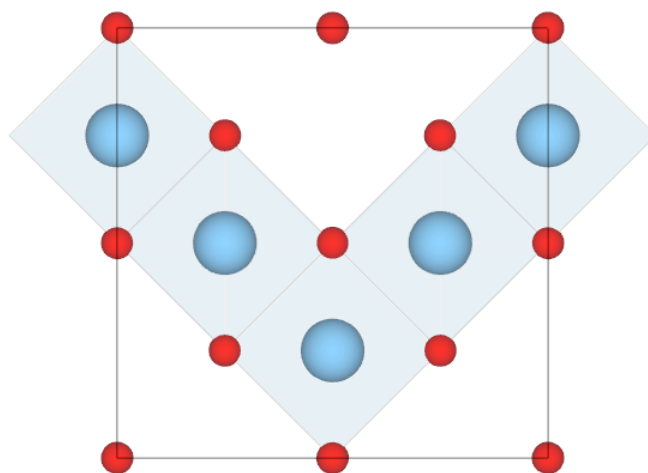


Figura 1.2: Superficie de SrTiO_3 con reconstrucción 2×2 . Al igual que para la terminación TiO_2 se muestra en esta figura la proyección de los octaedros TiO_6^{8-} de los Ti superficiales.

Si bien se puede pensar que estudiar una sola de estas reconstrucciones no va a ser muy representativo de los sistemas reales—dado que ya se mencionó que existe un gran abanico de posibilidades—realizar las simulaciones nos va a servir para tener una idea del tipo de cambios que podemos llegar a observar cuando nos apartamos de las terminaciones

1x1. Es por esto que a lo largo del trabajo se incluyó la terminación 2x2 mencionada arriba; el objetivo es utilizarla como punto de comparación con las superficies más típicas, y así tenerla como referente sobre los posibles cambios en reconstrucciones más complejas. También es importante aclarar que de todas formas el análisis de resultados en estas superficies va a ser menos detallado que el de las otras terminaciones debido a su grado de complejidad mayor, por lo que más que nada nos vamos a enfocar en los detalles que consideremos interesantes o relevantes a nuestro estudio.

Para finalizar se menciona que, salvo que se diga lo contrario, se trabajó siempre con celdas de tamaño $7,786 \times 7,786 \times 19,465 \text{ \AA}^3$ ([Figura 1.3](#)), es decir 2x2x5 (x, y, z) en términos del parámetro de red obtenido mediante minimización de energía con nuestros pseudopotenciales (que fue $3,893 \text{ \AA}$). En la dirección z esto equivale a 11 capas alternadas de SrO y TiO_2 (salvo en el sistema reconstruido donde se tienen dos capas seguidas de TiO_2 en la superficie). También se aclara que el *slab* es simétrico—por lo que en realidad se tienen solo seis capas independientes—y que las tres capas más internas se mantienen fijas durante las relajaciones atómicas para simular al *bulk* del material con su parámetro de red y distancias interatómicas no modificadas; esta simetría ayuda a reducir recursos computacionales necesarios y a evitar interacciones no-deseadas entre las dos superficies.



Figura 1.3: Ejemplo de un *slab* de SrTiO_3 utilizado durante las simulaciones, en este caso el de la terminación SrO.

Superficies 1x1 No-Relajadas

Para comenzar esta investigación se parte desde lo más elemental: Ver cual es el efecto de las diferentes terminaciones sobre el sistema, sin defectos ni nada externo. De esta forma, en los primeros cálculos se buscó ver cómo las tres diferentes terminaciones estudiadas—SrO, TiO_2 , y más adelante la reconstrucción 2x2—modifican los diagramas de bandas respecto a los del *bulk* del material. La creación de la superficie introduce varios cambios en el sistema ya que, por ejemplo, deja de tener simetría de translación en las tres

direcciones espaciales debido a la aparición de esta discontinuidad—que hace que donde uno espera ver otros átomos encuentre vacío. La superficie también lleva a que los átomos del material se encuentren en un entorno cristalino diferente, haciendo que presenten energías mayores a la de los iones equivalentes en el *bulk* del material. La combinación de estos efectos—más otros que pueden aparecer—hace que las bandas originadas por electrones próximos a esta se vean distorsionados, tanto en forma como en energía (mediante un doblado de bandas por ejemplo), y que los átomos superficiales se vean desplazados de la posición correspondiente a la de la estructura del *bulk* con el fin de conseguir un entorno cristalino más favorable que les permite reducir su energía, es decir, se puede tener una relajación superficial.

Dado que tenemos dos efectos (doblado de bandas y relajación superficial) que son, en principio, independientes y a la vez ambos afectan a la energía de los electrones del sistema, se buscó estudiarlos por separado para ver qué es lo que aporta cada uno al estado final de las superficies. Para hacer esto, entonces, se analizó inicialmente cada uno de los sistemas sin relajar, donde asumimos que sólo puede existir el efecto del doblado de bandas—o efectos similares producidos únicamente por la terminación—ya que acá las posiciones utilizadas para el modelo son las equivalentes a las del material *bulk* (pero incluyendo un espacio de vacío de 11,679 Å que busca simular la discontinuidad introducida por la superficie); luego, al mismo *slab* se lo relajó dejando las tres capas más internas fijas—simulando las condiciones de *bulk* a las que eventualmente tiene que llegar nuestro material—para así poder comparar los resultados con los no-relajados y ver el efecto de la reconfiguración atómica sobre los diagramas de bandas. Al hacer esto consideramos que los cambios que produce la superficie no se ven alterados por la relajación, pero, dado que uno no puede simularlo en su ausencia, consideramos que esto era una buena aproximación.

Lo que se muestra a continuación es la [Figura 1.4](#), la cual se corresponde al estudio del primer efecto en la superficie SrO; se incluye también al diagrama de bandas del *bulk* del sistema STO junto al de la terminación SrO no relajada para permitirnos comparar los efectos de manera sencilla. Podemos ver en que esta existe una pérdida en la degeneración de las bandas en Γ de alrededor de los 0,22 eV, donde también se observa que las d_{xy} pasan a encontrarse debajo de las d_{yz} y d_{xz} —las cuales se pueden diferenciar de las primeras ya que estas no mantienen la misma curvatura en los caminos Γ -M y Γ -X, sino que una tiene una masa efectiva mucho mayor en el segundo (la d_{yz}). También se puede ver que aparece una nueva banda liviana al fondo de las de conducción la cual es un poco más pesada que las d_{xy} de los átomos de Ti. Para ver el origen de la nueva banda extraña se obtuvo la densidad de carga correspondiente en el punto Γ , y a partir de su forma y posición

respecto a los átomos del sistema se hizo una estimación de su posible origen. De esta forma, y como se va a ver más adelante, pudimos observar que la densidad de carga parece encontrarse principalmente sobre los átomos Sr y en átomos de O, por lo que posiblemente esté constituida por orbitales 5s de los Sr y orbitales p_z de los oxígenos superficiales. Por último, no se ve mucho cambio en las bandas p de O en la zona de valencia acá, y también notamos que la energía de *gap* se mantiene aproximadamente igual que en el material *bulk* simulado.

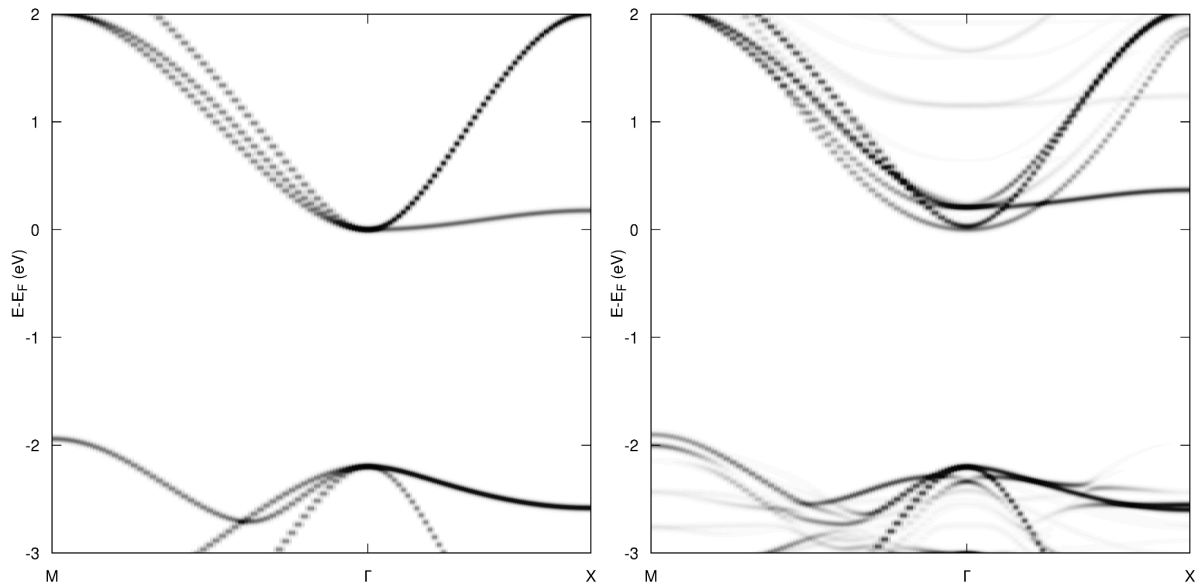


Figura 1.4: Diagramas de bandas desdoblados del STO *bulk* (izquierda) y del *slab* no relajado con terminación SrO (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción.

Cuando cambiamos de terminación y pasamos al sistema con superficie de TiO_2 ([Figura 1.5](#)) lo primero que podemos ver es que ya no se observa más la nueva banda liviana. Esto posiblemente se deba a que, al no tener los átomos de estroncio en la superficie, los orbitales pasan a experimentar mayor repulsión, haciendo que su energía aumente y se dejen de ver las bandas. Otro cambio observado es que la pérdida de degeneración vista en Γ ya no está presente, ahora solo vemos una pequeña separación entre bandas de 0,06 eV aproximadamente. También podemos notar en los diagramas que existen otros cambios en las bandas 3d de los Ti, ya que podemos ver que aparece una banda liviana d_{xy} a aproximadamente 0,55 eV sobre el resto de las t_{2g} de los Ti. Algo similar a esto observamos en las bandas p de los oxígenos, donde nuevamente aparece una nueva con la misma forma que las de *bulk* pero, al igual que en el caso de los orbitales de Ti, también se encuentra a mayores niveles de energía (0,6 eV por encima en Γ). Haciendo un análisis similar al realizado para las bandas livianas de Sr del caso anterior se puede

confirmar que ambas provienen únicamente de los átomos de la superficie de TiO_2 , por lo que el corrimiento es atribuido a una repulsión electrostática sobre los electrones d del Ti y p del O de los átomos de la región, que hace que la energía de los orbitales d_{xy} , p_x y p_y de esta zona aumenten a energías mayores a las de los mismos orbitales de capas más internas. Un efecto notable del corrimiento energético es que hace que la energía de *gap* baje considerablemente cuando la comparamos con la del *bulk* o con la del sistema anterior (pasando de los 1,92 eV encontrados en la simulación del *bulk*, a solamente 0,9 eV con esta terminación).

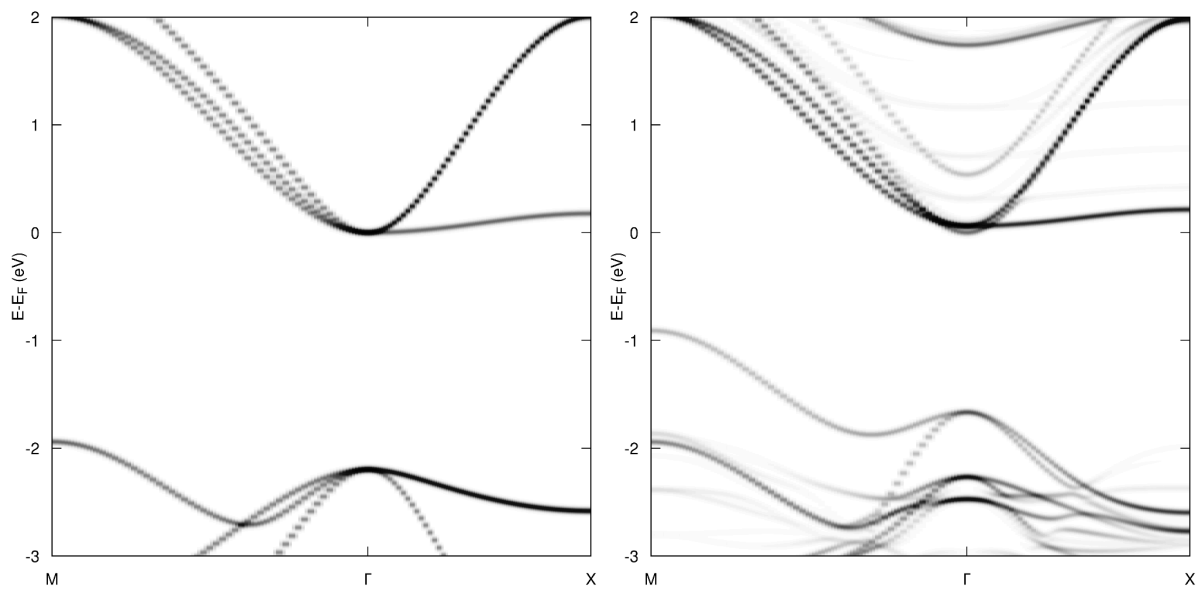


Figura 1.5: Diagramas de bandas desdoblados del STO *bulk* (izquierda) y del *slab* no relajado con terminación TiO_2 (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción.

A continuación, de la misma forma que se hizo para los orbitales Sr-O hibridizados en SrO y los d_{xy} y p_x - p_y de la terminación TiO_2 , podemos ver el origen del resto de las bandas en estos sistemas sin relajar; se muestra primero la [Figura 1.6](#) donde se incluye el diagrama de bandas de la de SrO y la densidad de carga correspondiente a las primeras bandas en Γ .

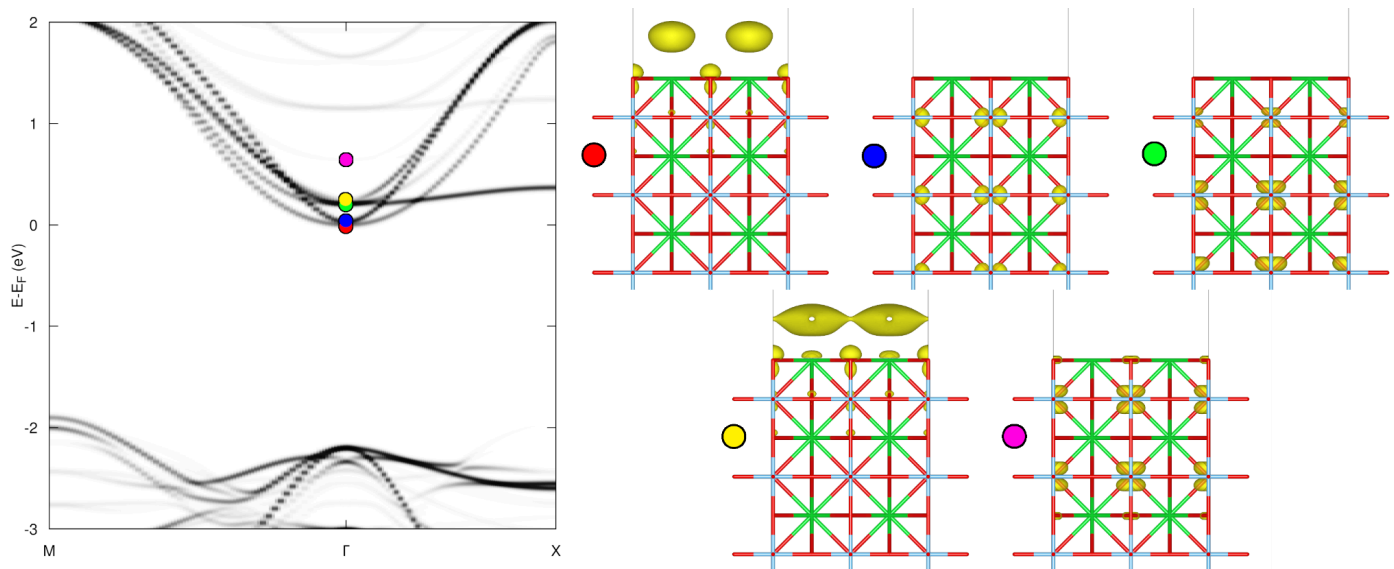


Figura 1.6: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* no-relajado con terminación SrO y las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema junto a un círculo de color que indica su posición en el diagrama. Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Aquí se ve, como dijimos previamente, que las primeras bandas del sistema incluyen a la originada en los orbitales Sr-O y que las correspondientes a los orbitales d_{xy} de todos los Ti del *slab* se encuentran por debajo de las d_{xz} y d_{yz} . Estas últimas no provienen de todas las capas de Ti, sino que mayormente de la segunda y tercera capa de TiO_2 (que, contando desde la superficie, equivaldría a la 4^{ta} y 6^{ta} capa del sistema). Junto a estas se puede ver otra banda de orbitales Sr-O, y por último, si seguimos subiendo en energía, nos encontramos con otra d_{xz} y d_{yz} , pero esta vez constituida por electrones de los Ti de la primera y segunda capa de TiO_2 (la banda se ve con muy baja intensidad en el diagrama de bandas desdoblado, pero está allí). A mayores energías se ven también otras del mismo tipo pero no se continuó el análisis para estas porque se consideró innecesario.

Para la otra terminación 1x1 ([Figura 1.7](#)) vemos que en las energías más bajas hay orbitales d_{xy} principalmente de titanios de la tercera capa de TiO_2 . Continuando a mayores energías pasamos a ver las d_{xz} y d_{yz} de átomos de Ti de las tres capas (aunque más que nada de la segunda y tercera) y orbitales d_{xy} de la segunda capa de TiO_2 . Luego vemos otro grupo de orbitales d_{xz} y d_{yz} , esta vez de la primera y segunda capa de TiO_2 , y recién por encima hallamos los orbitales d_{xy} de los Ti superficiales, tal y como se anticipó antes.

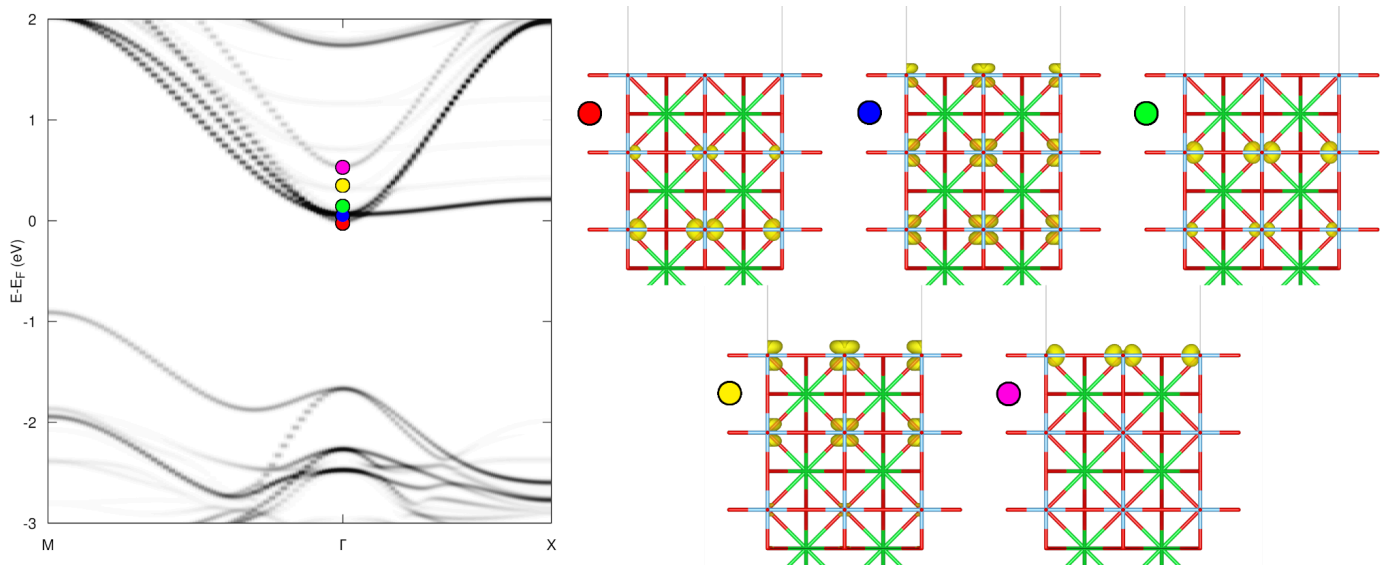


Figura 1.7: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* no-relajado con terminación TiO_2 y las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema junto a un círculo de color que indica su posición en el diagrama. Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Vemos que existen similitudes en el orden y en la distribución de las bandas en ambas superficies. Primero, podemos ver que en general, ignorando los orbitales de la capa superficial de TiO_2 , todas las bandas d_{xy} tienden a estar próximas en energía. Segundo, a diferencia de las anteriores, vemos que las otras bandas d del tipo t_{2g} de los Ti forman bandas ya bastante más separadas entre sí. Las separaciones son de 0,25 eV entre la primera y segunda, y de 0,39 eV entre la segunda y tercera en la terminación TiO_2 , y de 0,43 eV y 0,51 eV en SrO ; vemos también que las separaciones son mayores en esta última terminación, y que la distancia aumenta a energías más altas.

Una cosa que a esta altura nos queda por responder es: ¿Por qué la terminación SrO mueve todos los orbitales d_{xy} por debajo de los d_{xz} y los d_{yz} ? Algo no se mencionado explícitamente en los gráficos anteriores, dado que no se puede ver en los diagramas de bandas desdoblados, es que si bien la energía de los orbitales d_{xy} de los Ti si se encuentran por debajo de los otros orbitales t_{2g} , no todos las bandas de los primeros orbitales coinciden en energía. Si buscamos su energía en Γ luego de terminar de la simulación pero antes de realizar el *unfolding*, vemos que existe unas cinco bandas no-degeneradas entre la banda Sr-O y las d_{xz} - d_{yz} que se corresponden a diferentes combinaciones de orbitales d_{xy} de las distintas capas de TiO_2 —algo similar a lo que vimos para las bandas d_{xz} y d_{yz} pero con separaciones mucho menores. Las energías de estas, en eV, son las siguientes (en **negrita** se marcan las energías de las bandas d_{xy}):

7,9320 **7,9639** **7,9869** **8,0297** **8,0787** **8,1196** 8,1403 (eV)

(La energía de Fermi en este sistema la tomamos como 7,9320 eV, es decir, el fondo de las bandas de conducción, ya que sin los defectos el sistema no es conductor).

Vemos que éstas se encuentran cercanas en energía y distribuidas de manera casi uniforme entre las dos no- d_{xy} (aún cuando no se ve así en el diagrama de bandas desdoblado). Esto se puede ver mejor si obtenemos el diagrama de bandas del sistema sin el *unfolding*, ya que vimos que este no permitía ver la separación ([Figura 1.8](#)):

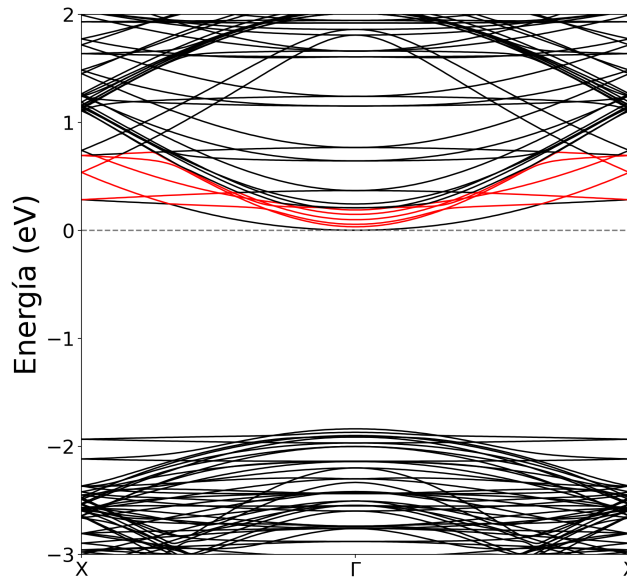


Figura 1.8: Diagrama de bandas no-desdoblado del sistema terminado en SrO. En rojo se marcan las bandas que cerca de Γ se corresponden a bandas d_{xy} .

Las bandas marcadas en rojo, cerca de Γ , son las cinco d_{xy} mencionadas anteriormente. Un último dato importante necesario para intentar explicar este fenómeno se encuentra en las densidades de carga de las cinco bandas ([Figura 1.9](#)), las cuales ahora se van a mostrar por separado, ya que en la [Figura 1.7](#) se habían combinado los resultados para simplificar la explicación.

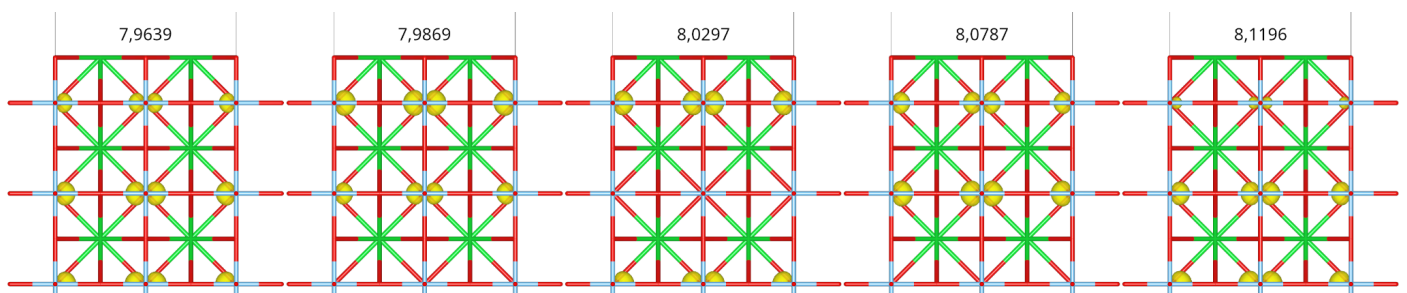


Figura 1.9: Densidades de carga de las cinco bandas d_{xy} del sistema terminado con SrO junto a la energía correspondiente para esta.

Podemos ver entonces que las primeras cuatro bandas muestran una gran contribución por parte de los orbitales d_{xy} de la superficie, mientras que la última casi que no la incluye. Entonces, una posible explicación de lo que puede estar sucediendo en la terminación TiO_2 es que el fenómeno es realmente independiente de la superficie pero, al tener la repulsión electrostática superficial, las bandas que incluyen a los orbitales d_{xy} provenientes de átomos de esta zona suben en energía, llevando a que solo queden aquellas donde no están (que como vemos son las de mayor energía, muy próximas a las d_{xz} y d_{yz}). Esto también explicaría por qué en la terminación TiO_2 aún se siguen viendo las bandas de orbitales d_{xy} de los otros átomos por debajo de las d_{xz} y d_{yz} y por que estos se encuentran tan cerca de los últimos.

Para cerrar, podemos concluir que las bandas probablemente no se están viendo por separado en los diagramas de bandas desdoblados debido a que el s/ab simulado no es lo suficientemente grande en la dirección z como para permitir la existencia de bandas independientes de la superficie. Si estuviésemos trabajando con sistemas de mayor tamaño esperamos que eventualmente pasen a distinguirse ya que las capas más internas van a dejar de sentir los efectos de las capas externas, haciendo que las bandas originadas en los orbitales de las primeras pasen a coincidir en energía y se vean en el diagrama desdoblado como una única banda, separada de las superficiales.

Superficies 1x1 Relajadas

Una vez vistos los efectos causados por la discontinuidad material/vacío, se puede pasar ahora a estudiar los aportes generados por la relajación superficial en las diferentes terminaciones 1x1.

Al igual que antes, se comienza mostrando los resultados obtenidos para la superficie terminada en SrO junto al diagrama de bandas de la versión no-relajada para poder comparar de manera más directa los efectos ([Figura 1.10](#)). Observando los dos diagramas, podemos ver que, al igual que la superficie de SrO , la relajación no lleva a muchos cambios en la región de valencia—donde se encuentran las bandas originadas por los electrones en los orbitales p de los oxígenos—pero que sí se notan varias modificaciones en las bandas de conducción. Una de las primeras cosas que vemos es que las bandas livianas d_{xy} , previamente degeneradas en el fondo de las bandas de conducción, pasan a separarse entre sí 0,24 eV. Al hacer un análisis para determinar el origen de los orbitales pertenecientes a cada una de estas bandas encontramos que la de menor energía está compuesta mayormente por orbitales d_{xy} de la capa de Ti más próxima a la superficie, mientras que la segunda es generada por orbitales d_{xy} de los Ti de la segunda capa más

próxima a la superficie. El segundo cambio importante que se ve es que la banda liviana Sr-O encontrada en el *slab* sin relajar aumenta hasta encontrarse a 0,61 eV por encima de las primeras d_{xz} y d_{yz} .

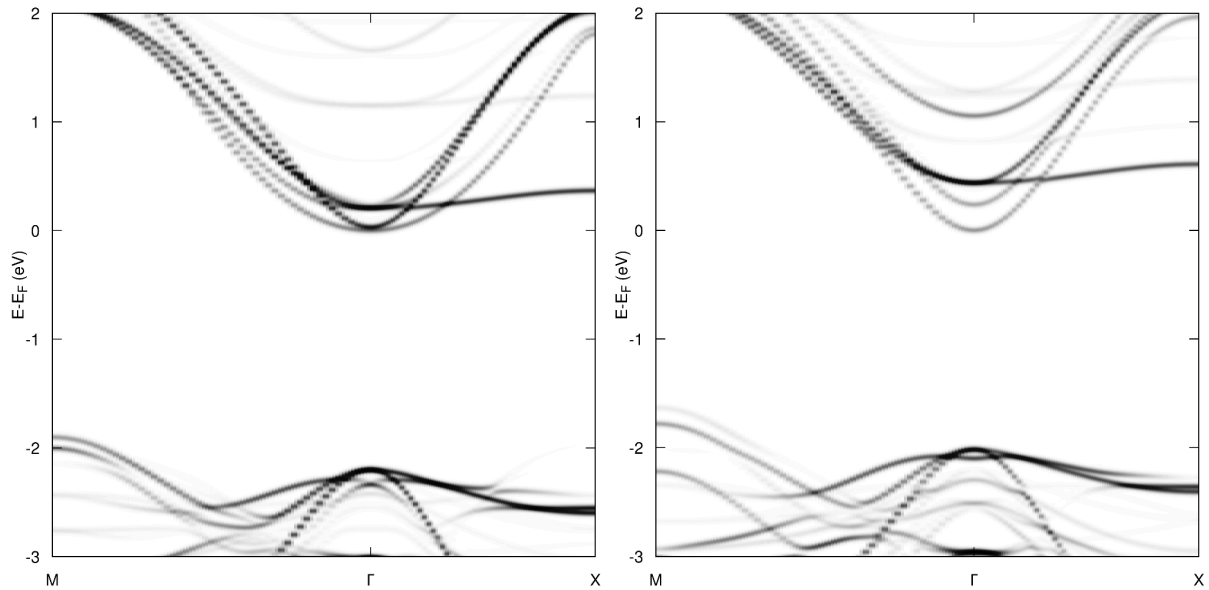


Figura 1.10: Diagramas de bandas desdoblados del *slab* no-relajado con terminación SrO (izquierda) y el relajado (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción.

Enfocándonos ahora en el sistema terminado en TiO_2 ([Figura 1.11](#)), podemos ver que no se observan muchas diferencias entre los dos casos, el cambio más aparente quizás es que se ve como una banda que aparece a altas energías desaparece al moverse a mayores energías cuando se relaja el *slab*, pero esta se encuentra tan lejos del fondo de conducción que realmente no importa mucho a fines prácticos. También se ve como en Γ hay un pequeño corrimiento y pérdida de degeneración en las d_{xy} , donde vemos que la que se encontraba por debajo de las otras t_{2g} subió levemente en energía, y que aparece una nueva banda de esta familia a 0,1 eV por encima de las previamente degeneradas—un corrimiento similar hacia mayores energías también se ve para la d_{xy} de los Ti superficiales.

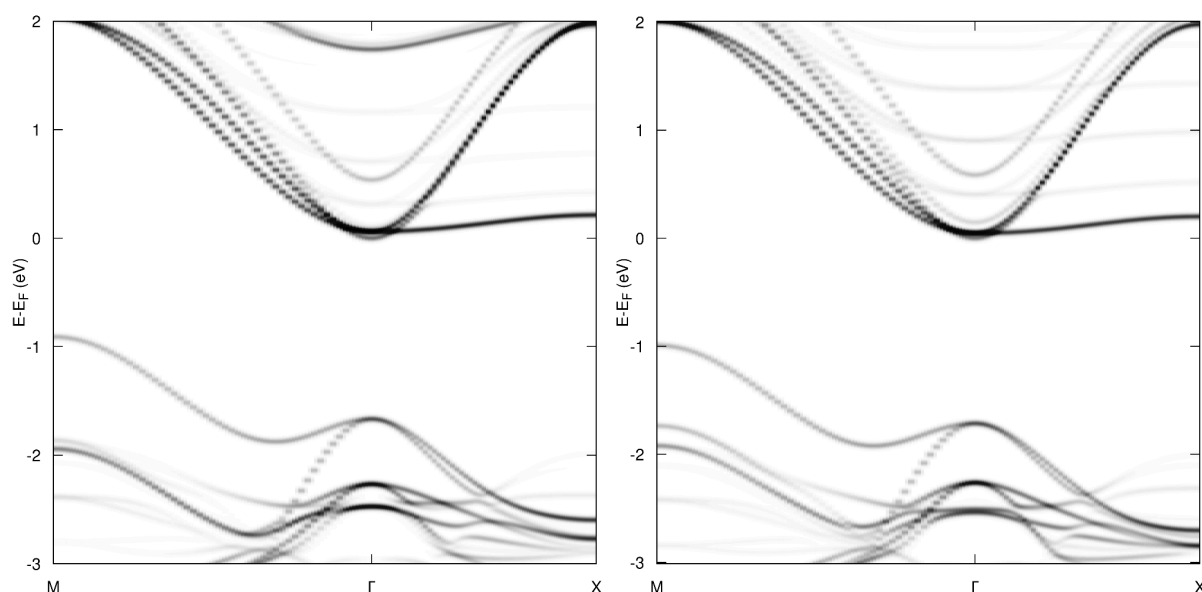


Figura 1.11: Diagramas de bandas desdoblados del *slab* no-relajado con terminación TiO_2 (izquierda) y el relajado (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción.

Antes de continuar, una cosa importante de notar de nuestros resultados es que los diagramas obtenidos mediante el *unfolding* resultan muy similares a aquellos encontrados para estas mismas superficies relajadas en otros trabajos [\[1.3\]](#) [\[1.4\]](#) [\[1.5\]](#). Esto indica que el método utilizado parece funcionar bien, lo cual va a ser útil cuando pasemos a simular la superficie reconstruida, o bien en el siguiente capítulo cuando analicemos los sistemas con defectos.

Para ver bien lo que pasa en los diagramas de bandas de las terminaciones se hizo nuevamente un análisis del origen de estas en Γ para ambas superficies ([Figura 1.12](#)). Como dijimos antes, en SrO la primera banda se corresponde a los orbitales d_{xy} en los Ti más cercanos a la región, después sigue una banda constituida nuevamente por orbitales d_{xy} pero ahora de los Ti de la segunda capa más próxima a la superficie (es decir la cuarta capa contando desde esta); luego, para terminar con estos orbitales, se pasa a los d_{xy} de los Ti del *bulk*, cuya energía se encuentran apenas por debajo de la de los orbitales d_{xz} y d_{yz} de la segunda y tercer capa de TiO_2 . Seguido a estos vienen orbitales nuevamente d_{xz} y d_{yz} , pero ahora de la primera y segunda capa de Ti (lo que en el diagrama de bandas se llega a ver como una banda de baja intensidad), y por último vemos la de Sr-O superficiales mencionada en la sección anterior.

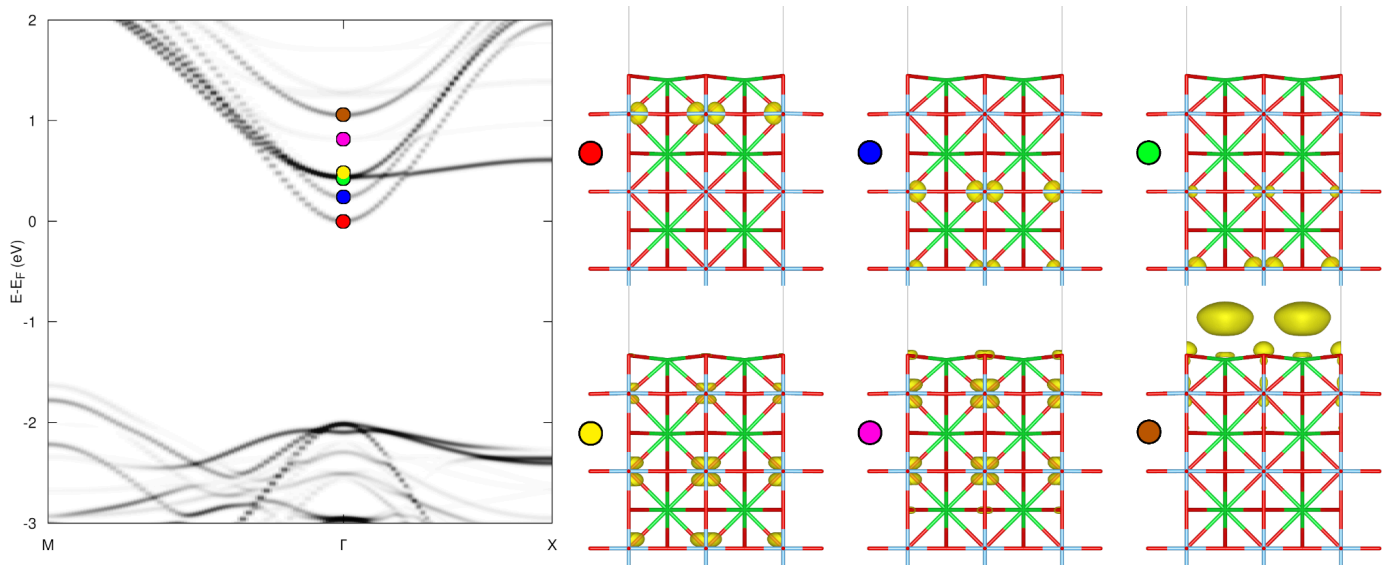


Figura 1.12: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* relajado con terminación SrO y las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema junto a un círculo de color que indica su posición en el diagrama. Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

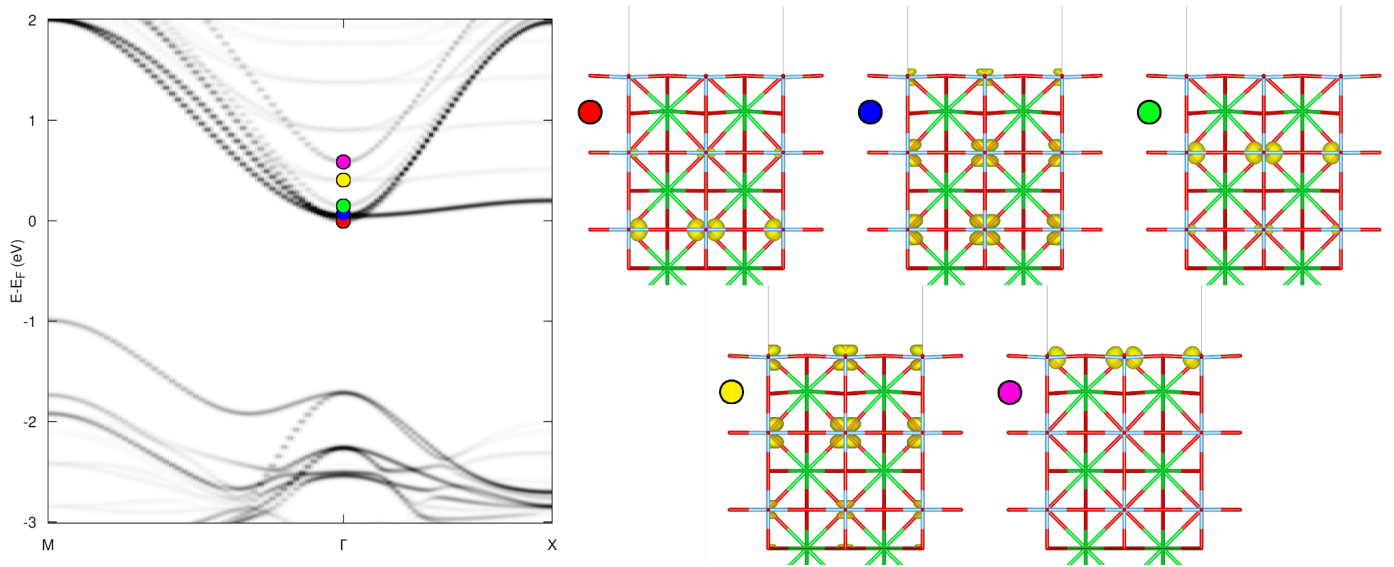


Figura 1.13: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* relajado con terminación TiO₂ y las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema junto a un círculo de color que indica su posición en el diagrama. Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Lo mismo podemos hacer para la otra terminación ([Figura 1.13](#)) donde ahora encontramos que la primera banda que uno encuentra se corresponde a los orbitales d_{xy} de los Ti de la tercera capa de TiO₂. Luego de estos pasamos a tener orbitales d_{xz} y d_{yz} de Ti de

la segunda y tercer capa, seguidos de d_{xy} de los Ti de la segunda capa. A mayores energías pasamos a observar bandas de los orbitales d_{xz} y d_{yz} de Ti de la primera y segunda capa y, por último, si seguimos subiendo encontramos los orbitales d_{xy} de los Ti superficiales.

Vemos que en general no se notan muchos cambios en el orden de las bandas frente a los de los sistemas no-relajados fuera de los ya mencionados. Se observa que la separación entre las bandas d_{xz} y d_{yz} sigue estando y que las diferencias de energía se mantienen prácticamente iguales para la terminación TiO_2 , pero que en la de SrO aparece una pequeña disminución (pasando de 0,43 eV y 0,51 eV a 0,38 eV y 0,46 eV).

Hasta este punto solo se presentaron los resultados que demuestran las diferencias entre las terminaciones relajadas y las no-relajadas, pero todavía no se discutió qué es lo que está pasando en el proceso que lleva a las modificaciones vistas en los diagramas de bandas y en las energías. Para entender qué es lo que sucede aquí es interesante primero ver como la relajación del sistema modifica la posición en z a la que se encuentran los aniones y cationes en las simulaciones, mostrando su valor antes y después de ser relajados ([Tabla 1.1](#)). Solo se trabaja con esta coordenada ya que es la dirección donde pueden ocurrir los mayores desplazamientos para los átomos, y por lo tanto la mayor relajación de los iones; esto se debe a que estamos trabajando con un tamaño de celda fijo, por lo que el único espacio libre donde se pueden mover los átomos sin aumentar la repulsión es hacia el vacío introducido en el *slab*—lo que necesariamente implica desplazamientos en z. El efecto se puede ver bien en los gráficos de densidades de carga incluidos anteriormente, en particular en los de la [Figura 1.12](#).

Tabla 1.1: Posiciones de aniones y cationes de todas las capas de los *slabs* relajados de SrO y TiO_2 junto a los valores correspondientes al sistema no-relajado. Se colorearon las celdas de las capas donde hay átomos de Sr con verde y azul las que tienen Ti.

Número de Capa	SrO		TiO_2		Posición No-Relajada
	Posición Catión	Posición Anión	Posición Catión	Posición Anión	
1 (superficie)	9,521	9,749	9,625	9,712	9,733
2	7,850	7,805	7,929	7,795	7,786
3	5,787	5,841	5,817	5,836	5,840
4	3,904	3,898	3,921	3,896	3,893
5 (<i>bulk</i>)	1,947	1,947	1,947	1,947	1,947
6 (<i>bulk</i>)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Podemos ver que al relajarse los átomos de las capas cercanas a la superficie dejan de ser coplanares entre sí, y que la separación se reduce al adentrarse hacia el *bulk*, lo cual es lógico ya que los átomos pasan a tener menor capacidad de relajarse porque la cantidad de material que tienen que mover para esto es cada vez mayor. También se observa como los cationes son los átomos que más se desplazan, mientras que los oxígenos parecen mantenerse casi en las posiciones correspondientes a las del *bulk*.

A uno entonces le surgen de todo esto dos preguntas: ¿Cómo es que la separación de aniones y cationes dentro de las capas del sistema relajado afecta al diagrama de bandas? Y ¿Por qué los cambios sólo son apreciables en la terminación SrO cuando la de TiO₂ también presenta la separación?

Para responder a la primer pregunta es útil considerar a las nuevas subcapas de iones positivos y negativos como una serie de capacitores, donde cada subcapa se puede pensar como un electrodo y el par de estas (originalmente coplanares) contienen dentro un campo eléctrico constante producido por las cargas opuestas, mientras que fuera de allí el campo es nulo.

$$V = \frac{\sigma d}{\epsilon} \quad (1.1)$$

Bajo esta hipótesis—y siguiendo la ecuación clásica del potencial en un capacitor de placas planas infinitas, [Ecuación 1.1](#) (donde V es el potencial, d la distancia entre las placas, σ es la densidad de carga superficial y ϵ es la permitividad)—se obtiene una relación lineal entre la separación de las cargas y la diferencia de potencial que existe entre cada lado del capacitor. La diferencia de potencial hace que los electrones que se encuentran de un lado de la capa formen bandas a diferentes energías que aquellas formadas por los electrones equivalentes del otro lado del capacitor, es decir, rompe con la degeneración de las bandas próximas a la superficie; esto también explica por que el efecto solo se nota en bandas originadas por electrones cercanos a dicha zona: A medida que nos movemos hacia el interior del material, la separación entre las subcapas disminuye cada vez más—y por lo tanto la diferencia de potencial que produce la degeneración—haciendo que la separación energética entre estas también se vea reducida hasta prácticamente no existir, y eventualmente se vuelva a obtener las bandas esperadas del diagrama del *bulk* original.

Respecto a la segunda pregunta planteada, el motivo principal por el cual pensamos que no se observan muchos cambios respecto al sistema no-relajado en TiO_2 es que en este caso la superficie—donde se ven los mayores cambios luego de la relajación—ya se encuentra modificada en energía por la repulsión observada en los átomos de la zona. Esto hace que la importancia de la diferencia de potencial inducida por la relajación se pierda (o al menos sea menos relevante) y que tampoco se llegue a formar el gas de electrones bidimensional, sino que sea conducción electrónica en *bulk* tradicional—bajo las condiciones actuales al menos.

Retomando, además de lo mencionado anteriormente, la separación entre cargas tiene otra consecuencia: La formación de dipolos [1.5]. Cuando uno tiene cargas de signo opuesto separadas, no sólo modifica al sistema mediante la introducción de una diferencia de potencial a ambos lados, sino que también genera dipolos que pueden modificar la polaridad del material. En este caso, por ejemplo, pasamos de tener una superficie no-polar en la dirección (001) cuando los átomos no se encuentran relajados, a tener una que es levemente polar luego de la relajación. Esto parecería también poder explicar un poco el ordenamiento observado de las subcapas, ya que en vez de tener capas de carga contraria alternadas se ve que el orden obtenido consiste en dos capas sucesivas de mismo signo y luego cambia; por ejemplo en el terminado en Sr, el orden de las capas visto desde la superficie es: O(-), Sr(+), Ti(+), O(-), O(-), Sr(+), Ti(+), etc. El origen de esto parece apuntar a que el material busca compensar los dipolos de las capas cercanas, evitando que crezca demasiado (vamos a ver que no es tan así un poco más adelante). Es también importante notar que tanto en la terminación SrO como en la de TiO_2 el orden de las subcapas—en lo que respecta al signo de estas—es el mismo, lo único que cambia es cuáles son los cationes que encontramos y la separación intracapa.

Como dijimos anteriormente, en ambos casos las bandas de conducción de menor energía son las de Ti, por lo que nos vamos a tener que enfocar más que nada en lo que pasa en las capas que contienen estos átomos. En la terminación SrO, los Ti se encuentran en las capas pares y los átomos de esta especie más próximos a la superficie se encuentran en la segunda capa del sistema, mientras que en la de TiO_2 estos átomos se hallan en las capas impares. En la primera, entonces, los Ti^{4+} de la capa más externa ven muchas cargas negativas originadas en los O^{2-} de la subcapa adyacente, pero a la vez se encuentran con átomos de Sr^{2+} que fueron desplazados levemente hacia los cationes gracias a la relajación, haciendo que se encuentren más cerca que en el sistema de *bulk* (a un 85,9% de la distancia original). Al encontrar a los estroncios en la dirección de la superficie cuando tengo a los Ti en las capas pares, los electrones originados en estos últimos átomos van a tender a acercarse a los primeros, cosa que puede llegar a favorecer

el confinamiento. En la terminación TiO_2 , en cambio, los cationes Sr^{2+} más próximos se encuentran en la dirección contraria, lo que hace que los electrones de los Ti se alejen de allí y esto tenga el efecto contrario sobre el confinamiento, además acá la distancia entre los cationes de las primeras capas es del 87,1% de la original, por lo que el efecto también va a ser levemente menor (ya que la distancia es mayor).

Los mayores corrimientos de energía se observan para las bandas originadas en electrones que se encuentran entre la primera y segunda capa, ya que es donde se tienen los mayores desplazamientos, y por lo tanto los mayores dipolos y diferencias de potencial. En la terminación TiO_2 esto en principio podría bajar mucho la energía de las bandas d_{xy} de los Ti en la superficie, pero al estar siendo afectados por la repulsión electrostática originada en la discontinuidad, el corrimiento producido no llega a ser suficiente como para hacer que los electrones de estos orbitales se encuentren en el mínimo de conducción. Como los cambios que modifican la energía de las bandas disminuyen rápidamente al adentrarse hacia el *bulk* del material, para el momento que uno llega a la tercer capa del sistema (donde se tiene la segunda capa de TiO_2), los efectos ya son lo suficientemente bajos como para dejen de ser relevantes a la hora de aportar a la confinación de los electrones o la disminución de la energía de las bandas correspondientes.

La separación de cationes y aniones producto de la relajación es conocido en la literatura como *rumpling*, y no es algo que solamente ocurre en las simulaciones, sino que también se observa experimentalmente en el STO al realizar observaciones utilizando la técnica LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) por ejemplo [\[1.3\]](#) [\[1.6\]](#) [\[1.7\]](#) [\[1.8\]](#). Teniendo en cuenta esto, uno puede pensar que los resultados observados durante las simulaciones realizadas no sean algo que esté contenido únicamente en el mundo de DFT, sino que es posible que también se encuentren afectando a los materiales reales durante los experimentos. Es por esto que es necesario considerarlo y no solo quedarse únicamente con el efecto de las vacancias a la hora de estudiar al STO, en especial cuando se busca hacer un análisis exhaustivo sobre el origen de estos sistemas tan particulares.

Los parámetros que se consideran normalmente para medir a este efecto es el valor s —que indica la separación entre los oxígenos y cationes de la capa externa, tomando a s como positivo cuando los O se mueven fuera del material—y los valores d_{ij} —que indican la separación entre las capas i y j (tomando como referencia para la medición a la posición de los cationes), en general normalizando con el d_0 , que se corresponde a la distancia interplanar del *bulk* (1,9465 Å para nuestra simulación) ([Figura 1.14](#)) [\[1.6\]](#).

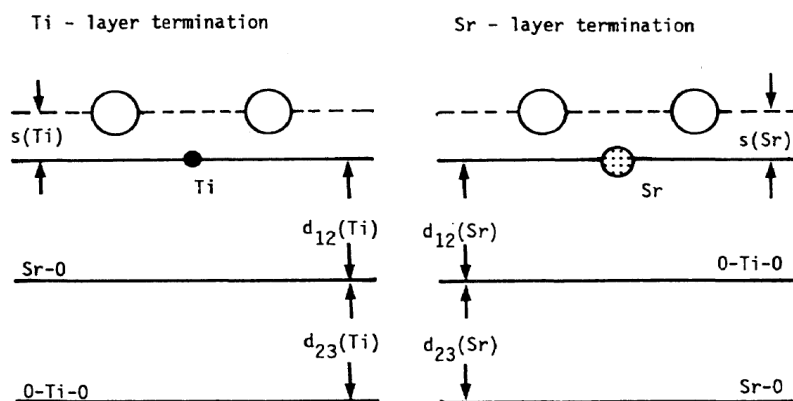


Figura 1.14: Diagrama con los valores importantes para el *rumpling* visualizados, tomado de [1.6].

Pasando a la [Tabla 1.2](#) donde se observan las separaciones entre cationes y aniones (y los valores experimentales obtenidos con las técnicas anteriormente mencionadas), vemos que para la terminación SrO los resultados experimentales y de DFT coinciden bastante bien en general, encontrando nuestros valores dentro del rango de error de LEED normalmente. La superficie de TiO_2 , en cambio, parece coincidir bien en los valores de *rumpling*, pero si pasamos a las distancias interplanares los valores dejan de corresponderse, donde parece haber una expansión entre las primeras dos capas en vez de una contracción como predice la simulación (entre las siguientes dos capas se ve lo contrario). Si bien sería interesante ver los cambios producidos en los diagramas de una celda cuya estructura se comporte como la de TiO_2 encontrada experimentalmente, esto no fue hecho durante este trabajo. También es importante tener en cuenta que la contracción/ampliación de los d_{ij} de las diferentes capas no es un factor de alto impacto en los resultados como lo es el orden de las subcapas y la separación intracapa, pero aún así la contradicción vista indica que hay algo que está pasando que la simulación falla en capturar.

Tabla 1.2: Resultados de simulación obtenidos en este trabajo y los encontrados experimentalmente en otros trabajos [1.6]. Se incluyen los valores de *rumpling* superficial s en Å y la diferencia entre la distancia entre las capas d_{ij} en referencia a la d_0 del *bulk*.

Capa	Simulación DFT (este trabajo)		Experimental LEED [1.6]	
	SrO	TiO_2	SrO	TiO_2
s (Å)	+0,23	+0,09	$+0,16 \pm 0,08$	$+0,08 \pm 0,08$
$(d_{12} - d_0)/d_0$	-14 %	-13 %	$(-10 \pm 2) \%$	$(+2 \pm 2) \%$
$(d_{23} - d_0)/d_0$	+6 %	+8 %	$(+4 \pm 2) \%$	$(-2 \pm 2) \%$

Los resultados no solo se parecen a los experimentales, sino que son consistentes con lo hallado en otros trabajos teóricos [1.3] [1.9]. Aún así, el primero encuentra que los oxígenos superficiales de la terminación de titanio muestran un corrimiento opuesto al presentado aquí (es decir, se mueven hacia el interior del material). Ambas publicaciones también destacan el comportamiento anómalo en la terminación TiO_2 —donde notamos una expansión en la distancia entre las primeras dos capas de cationes—pero no se propone ninguna explicación (aunque se acepta que los resultados del refinamiento experimental no suelen ser los más confiables, por lo que no se le da tanto interés).

De los resultados de la [Tabla 1.2](#) también podemos notar otras diferencias interesantes entre ambas superficies, tal como el hecho de que la magnitud de s es dependiente de la terminación. Esto es porque lo que se está conservando entre ambas no es la separación neta entre los iones de las subcapas, sino que lo que se mantiene es la magnitud del dipolo superficial. Podemos entender entonces por que el efecto del *rumpling* en las simulaciones es más débil en la terminación TiO_2 si notamos que las subcapas en esta superficie presentan cargas ± 4 , frente a las cargas ± 2 en el SrO y, dado que la polarización es *carga x distancia*, si uno busca conservar el valor de la polarización superficial al aumentar la carga la separación tiene que disminuir (aún así esto es simplemente una primera aproximación simplemente, ya que en la práctica las cargas reales no suelen coincidir con las nominales [1.10]). Por último, si bien fue mencionado previamente que los dipolos alternados hacen que la polarización neta se vaya cancelando, esto no llega a lograrse completamente (posiblemente debido a la menor capacidad para relajar los átomos más internos).

Para estudiar con un poco más de detalle al *rumpling*, y cómo es que la separación de los iones afecta al sistema, se hizo un análisis para ambas terminaciones donde se mantuvieron las posiciones no-relajadas para todos los átomos del *slab* simulado salvo por la de una de las subcapas de cationes en las primeras tres capas del *slab*; luego esta fue desplazada de a poco en ambas direcciones respecto la subcapa de los aniones, y se observaron los cambios que producía sobre los diagramas de bandas. En la [Figura 1.15](#) se muestra un ejemplo de esto para la primera capa en la terminación SrO , junto a los diagramas de bandas de cada una de las configuraciones.

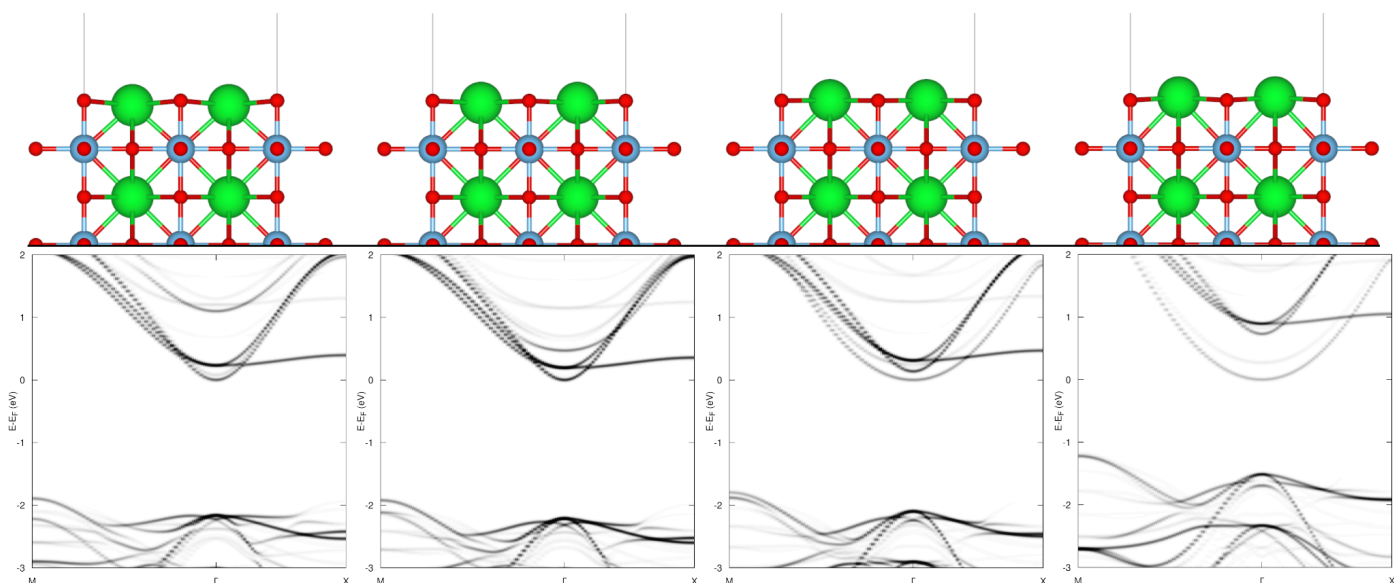


Figura 1.15: Estructura (arriba) y diagrama de bandas desdoblados correspondiente (abajo) para las terminaciones de SrO donde los átomos de Sr se fueron desplazando de a poco hacia fuera del material (de izquierda a derecha) para ver los cambios sobre el diagrama de bandas. Los desplazamientos fueron de $-0,2 \text{ \AA}$, $-0,1 \text{ \AA}$, $0 \text{ \AA}$ y $0,1 \text{ \AA}$ (tomando los valores positivos hacia fuera del material).

Haciendo esto es como encontramos que cuando movemos a los cationes de la capa superficial hacia el interior del material la energía de las bandas constituidas por electrones de estos átomos aumentan mucho en energía, mientras que al moverlos en la dirección contraria (fuera del material) pasa lo contrario. Encontramos el mismo comportamiento en ambas terminaciones y es lo que hace que en la de SrO aumente mucho de energía la banda liviana proveniente de los Sr-O, y algo que tampoco ayuda a la situación de TiO_2 donde las bandas de d_{xy} ya de por sí se encuentran a mayores energías que el resto de los electrones de esta familia de orbitales. Utilizando el modelo del capacitor, el movimiento descrito para las bandas superficiales es equivalente a pensar que las energías de los electrones del resto de los átomos del *slab* se encuentran bajando en energía de manera solidaria gracias a que están en una zona de alto potencial—porque se encuentran entre las dos subcapas de cationes de las superficies del sistema—cosa que para los electrones (al tener carga negativa) es favorable dado que hace que su energía disminuya respecto a la de los electrones superficiales que se encuentran fuera ([Figura 1.16](#)). Si bien el efecto es más obvio para los orbitales d_{xy} de los Ti encontrados en la terminación TiO_2 , también se puede ver un cambio en las bandas de los d_{xz} y d_{yz} de esta capa. El problema con estos es que, como vimos antes, sus bandas incluyen combinaciones de orbitales de Ti de todas las capas, haciendo que sea más difícil de estudiar los cambios ya que los electrones no se encuentran tan localizados en una única banda. Lo más importante que vemos es que se encuentra un aumento en las separaciones de estas bandas al adentrarse los cationes en el

material, posiblemente por el aumento de la diferencia de energía entre los electrones superficiales y el resto.

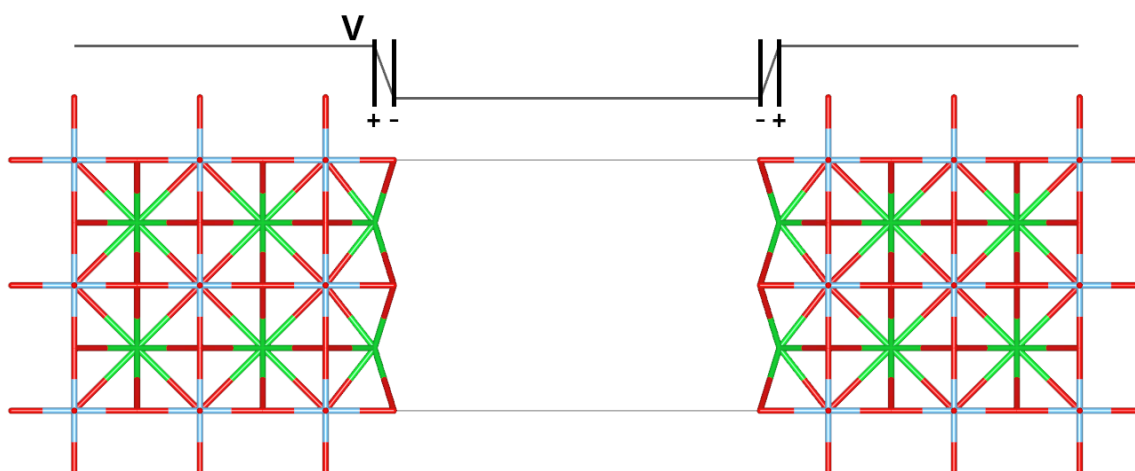


Figura 1.16: Esquema de potencial y capacitor para el slab, mostrando que en este caso todas las bandas de los electrones de los átomos internos deberían moverse solidariamente en estos casos, mientras que debería ver desplazamientos para las bandas de los átomos superficiales (ya que estos se encuentran a otro valor de potencial).

En la segunda capa ya empiezan a pasar cosas más interesantes y complejas, ya que se ven los efectos de la diferencia de potencial tanto en las bandas de la superficie como en las del interior del material. En la terminación TiO_2 los átomos de Sr moviéndose hacia la superficie permiten disminuir la energía de los átomos de Ti de aquella zona, pero el cambio producido por el *rumpling* más la repulsión electrostática de los electrones hacen que los efectos finales sean casi despreciables—en especial si consideramos que en la segunda capa la relajación ya es de menor intensidad que en la primera, y por lo tanto su influencia sobre la energía de las bandas también lo será. Asimismo, se ve que al ir en el sentido contrario se empieza a notar una banda d_{xy} que disminuye en energía y se separa de las primeras del tipo d_{xz} y d_{yz} , lo que indica que es probable que esta se origine en átomos de Ti más internos que pasan a ver la capa de Sr^{2+} a menor distancia debido al corrimiento. En el caso de SrO se ve una disminución de la energía de la banda de Sr-O mencionada anteriormente al desplazar la capa de Ti^{4+} hacia la superficie, sumado a una d_{xy} que se mueve solidaria a la primera (posiblemente proveniente de electrones de la propia banda que se está moviendo que al alejarse de la capa de O^{2-} bajen en energía).

En la tercera capa los efectos ya son más complicados de analizar debido a que la cantidad de bandas afectadas en cada lado es cada vez más similar, por lo que hay muchas partes moviéndose a la vez. Otra dificultad es que ya no se tienen solo bandas compuestas

por electrones provenientes de átomos de una única capa del sistema, sino que ahora pasamos a tener también bandas que incluyen electrones de ambos lados de la capa analizada (como en el caso de las d_{xz} y d_{yz} mostradas anteriormente), por lo que los desplazamientos son más difíciles de entender. Es por todo esto que solo se van a presentar figuras de las bandas correspondientes a ambos extremos del desplazamiento en la terminación TiO_2 y SrO y no se va a poder comentar mucho más ([Figura 1.17](#)).

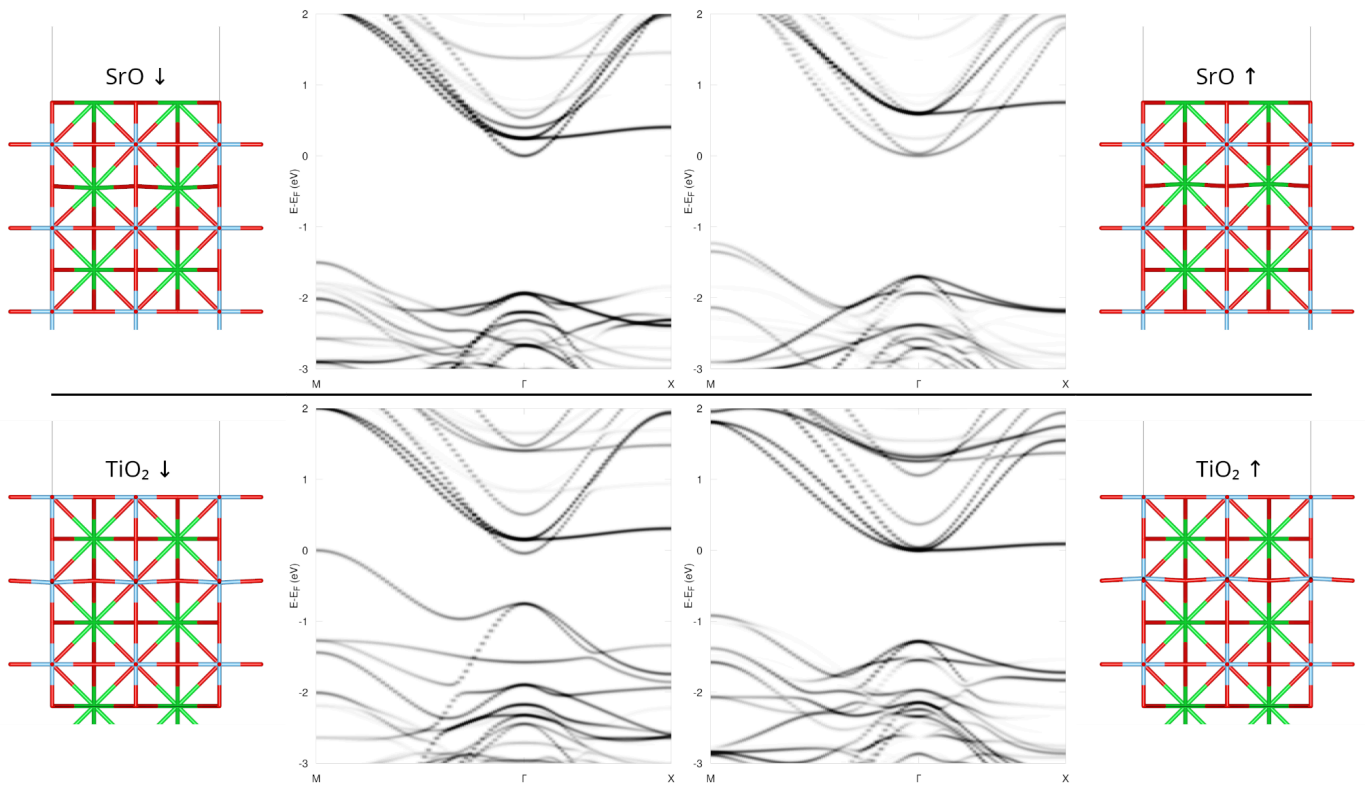


Figura 1.17: Diagramas de bandas desdoblados y estructuras de los extremos de desplazamientos de la tercera capa en las dos terminaciones (arriba SrO y abajo TiO_2). Se muestra al lado del nombre de la terminación con una flecha la dirección del desplazamiento de capa. Los desplazamientos fueron de 0,1 Å para cada lado respecto a la posición no-relajada.

Por último, resulta interesante el hecho de que parece ser que la separación originada por el *rumpling* y la posición que toman los iones durante la relajación es relativamente independiente de las posiciones y de las separaciones tomadas por átomos de las capas adyacentes. Esto se pudo ver cuando se realizaron las simulaciones mostradas recién donde, al analizar la energía de los sistemas en función de la separación entre los cationes y aniones, se encontró que aún utilizando la posición no-relajada para el resto de los átomos del *slab* y moviendo únicamente los cationes de una sola capa, la tendencia del orden de las subcapas se mantuvo. Por ejemplo, moviendo los Ti de la segunda capa en la simulación terminada en SrO se encontró que la posición de mínima energía para estos ocurría cuando eran desplazados levemente hacia la superficie, aún cuando no existe

ningún dipolo superficial que pueda inducir el movimiento—porque los átomos de SrO se encuentran coplanares aquí. Lo mismo ocurre para la tercera capa en el mismo sistema, se encuentra que acá los átomos de Sr tienen la posición de mínima energía cuando se encuentran separados de los O y desplazados en dirección *bulk* levemente (todo esto se ve para ambas terminaciones). Para el caso de los átomos superficiales uno puede pensar que esto sigue cierta lógica, ya que los cationes pueden estar buscando moverse hacia el interior para conseguir una configuración que les permita tener un entorno cristalino más simétrico. Por ejemplo, en el caso de la terminación TiO_2 los Ti superficiales, al no poder adoptar la configuración octaédrica TiO_6^{8-} debido a la discontinuidad, intentan conseguir un entorno tetraédrico TiO_5^{6-} mediante desplazamientos de los cationes hacia el interior del STO. Esto igual no llega a explicar por qué se ve el movimiento de las capas internas donde de por sí los átomos presentan el entorno buscado sin la necesidad de desplazarse, por lo que el efecto de la separación de las subcapas parece ser algo intrínseco de las superficies 1x1 en STO.

Superficie 2x2 Reconstruida

Una vez que se terminó de estudiar y entender lo que pasa en las terminaciones 1x1 del STO con orientación (001)—o por lo menos habiendo postulado posibles explicaciones de lo observado—podemos finalmente pasar a ver qué es lo que pasa cuando nos apartamos de estas superficies sencillas y nos encontramos con una reconstrucción superficial. Dadas las complejidades adicionales involucradas aquí, tales como la pérdida de simetría en todas las direcciones, entornos cristalinos nuevos para los átomos de las dos primeras capas, y un ordenamiento de capas diferente, los resultados obtenidos en la sección anterior nos van a servir como base para intentar comprender mejor los cambios que se pueden estar dando en las reconstrucciones.

El análisis en esta sección es un poco diferente al que veníamos haciendo hasta el momento, ya que, al encontrarse trabajando con una estructura que solo puede existir en la superficie del material, uno no puede hacer una comparación independiente del efecto del doblado de bandas (u otros efectos superficiales que existan) y de la existencia de la propia terminación reconstruida, por lo que el análisis que se haga va a tener que hacerse en presencia de ambos aportes.

Para empezar es necesario mostrar la configuración de la reconstrucción simulada y su posición respecto a la capa inferior de TiO_2 para comprender de lo que se está hablando ([Figura 1.18](#)). Vemos que los átomos de oxígeno se encuentran de tal forma que los octaedros de los Ti de la capa inferior se encuentren completos y también podemos notar

que el patrón generado por los ‘medio-octaedros’ (tetraedros) de la capa superior (no son octaedros completos ya que les falta el O superior) forma un patrón de *zig-zag* en una de las direcciones (en la dirección x en nuestra simulación), mientras que en las terminaciones 1x1 se tiene un patrón del tipo tablero de ajedrez. Este cambio hace que, tal como se anticipó previamente, se pierda la simetría entre las direcciones [100] y [010], por lo que también va a ser interesante ver cual es la diferencia entre los dos caminos para las bandas del espacio recíproco. Este cambio no solo hace que existan diferencias entre las bandas en x e y, sino que también hace que estos sistemas sean mucho más complicados de estudiar, tanto para el análisis como para la propia simulación computacional ya que las simetrías son utilizadas durante los cálculos para disminuir recursos.

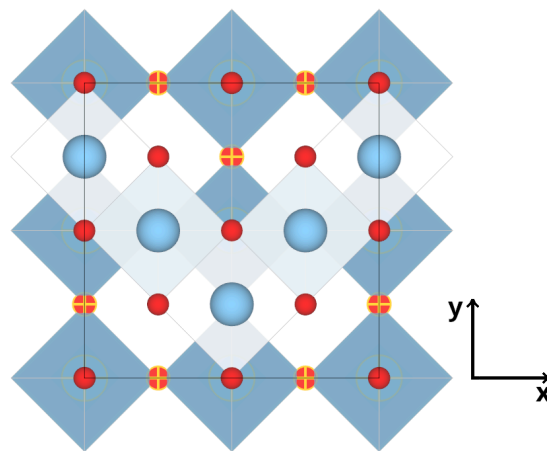


Figura 1.18: Estructura de la capa inferior TiO_2 (rombos oscuros que representan octaedros TiO_6^{8-} y círculos rojos con cruz amarilla para los O) y superior TiO_2 (rombos claros para pirámides TiO_5^6 , círculos celestes para Ti y círculos rojos para los O) de la terminación con reconstrucción 2x2.

Lo primero que se hizo, al igual que con las terminaciones anteriores, es observar el diagrama de bandas del sistema sin relajar y compararlo con los anteriores. En estos casos los diagramas obtenidos luego de realizar el *unfolding* quedan menos claros que en las casos previos dado que se está asumiendo que la celda unidad del *slab* sigue siendo la perovskita inicial del STO, cuando en realidad acá tenemos a la reconstrucción superficial, que hace que las dimensiones de la unidad de repetición en el espacio sean del doble de las originales, por lo que los diagramas finales no van a ser tan claros como los vistos hasta el momento. Esto se menciona ahora ya que en el siguiente capítulo las vacancias también van a introducir un cambio al sistema que va a afectar el tamaño de la unidad de repetición, por lo que en esos casos las bandas también van a ser más difíciles de interpretar. Realizadas estas aclaraciones pasamos a mostrar a continuación los diagramas de bandas M- Γ -X del *bulk*, de la terminación SrO, de la TiO_2 y la reconstruida ([Figura 1.19](#)) sin relajar.

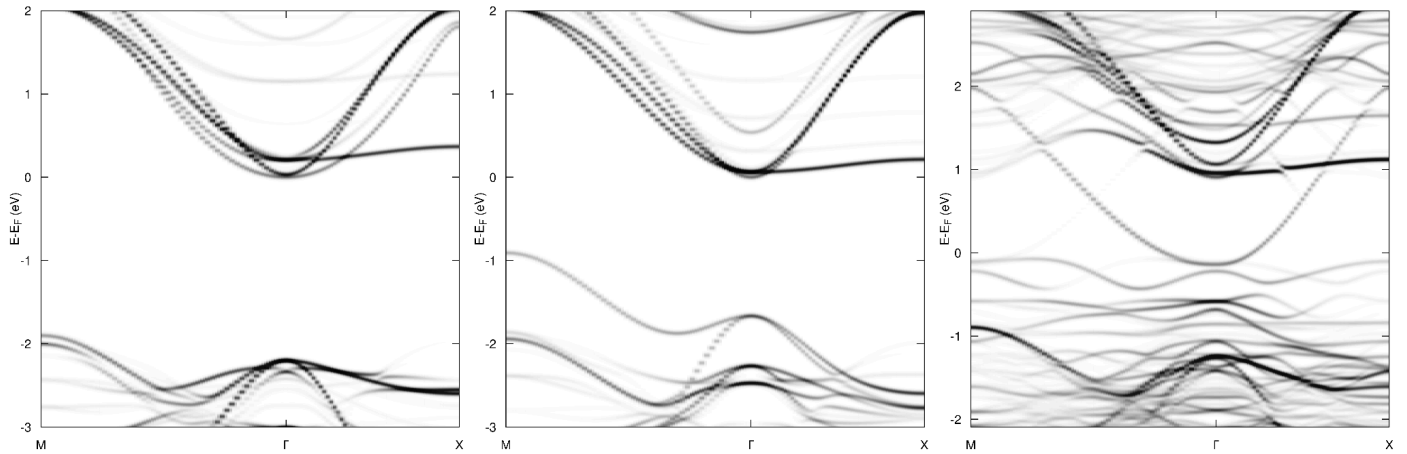


Figura 1.19: Diagramas de bandas desdoblados de las terminaciones SrO, TiO₂ y de la reconstrucción 2x2 para los slab de STO no-relajados.

Lo más notable de esta superficie, fuera de la dificultad de lectura de su diagrama pos-*unfolding* comparado a las otras, es que parece ser conductora sin la necesidad de vacancias—al menos cuando no se encuentran relajadas las posiciones de los átomos—ya que lo que antes era el *gap* ahora se encuentra poblado por varias bandas. Esto puede que de todas formas tenga que ver con el hecho de que estamos trabajando con DFT tradicional (sin modificaciones como en DFT+U [\[1.11\]](#) por ejemplo), lo que también hace que la energía de *gap* hallada en las simulaciones del STO sea mucho menor a la experimental (de 3,25 eV para el *bulk*), lo que puede hacer que la posición de bandas que presentan corrimientos grandes se encuentren a energías lo suficientemente bajas como para poder eliminar al *gap* y permitir la conducción en la simulación. Esto también hace que, si bien los diagramas fueron graficados de tal forma que la posición de las bandas coincida en los tres sistemas, la energía de Fermi ($E_F = 0$) en el tercero no lo haga, sino que acá se encuentra mucho más abajo (aproximadamente 1 eV por debajo de las anteriores). Fuera de esto también vemos que se pueden reconocer algunos de los aspectos observados para los otros diagramas, tales como la estructura general de las bandas *p* de los oxígenos y algunas de las *t_{2g}* de los Ti. Relacionado a estas últimas, vemos que la banda de menor energía en la zona donde antes se tenía el fondo de conducción es una *d_{xy}* que se encuentra apenas por debajo de una de las *d_{xz}* o *d_{yz}* tal y como se vio para la terminación TiO₂.

Para ver un poco mejor lo que pasa también se obtuvieron las densidades de carga de las primeras bandas de conducción al igual que se hizo antes. En este caso resulta un poco más complicado relacionar la banda con la densidad de carga obtenida, ya que el orden deja de ser tan claro en el diagrama; aún así vemos que las bandas que se encuentran en el *gap* resultan de hibridización entre orbitales *d_{xz}* de Ti de la capa superior y la segunda capa—con algunos orbitales *p* de las dos primeras capas también—los cuales generan un

camino en *zig-zag* entre estas dos capas para que los electrones se muevan en dirección paralela a la reconstrucción con gran facilidad ([Figura 1.20.a](#)). Pasando ahora a las bandas encontradas en la región donde en los otros sistemas veíamos el fondo de conducción, notamos que las primeras están constituidas por orbitales d_{xy} de átomos de las dos capas de TiO_2 superficiales, por lo que el efecto que llevaba al aumento de energía de los electrones de los átomos en la terminación 1×1 de TiO_2 parece no estar presente acá ([Figura 1.20.b](#)). Siguiendo, vemos las otras bandas t_{2g} que no se observaron hasta el momento, los orbitales d_{yz} ([Figura 1.20.c](#)), lo que muestra que realmente se perdió la simetría entre ambas direcciones del plano, ya que los orbitales d_{xz} y d_{yz} dejaron de ser degenerados como hasta el momento (esto se puede ver mejor en un diagrama de bandas donde se recorre el camino $\text{Y}-\Gamma-\text{X}$, como el de la [Figura 1.21](#)). Y por último, un poco más arriba, encontramos los orbitales d_{xy} de los átomos de Ti más internos.

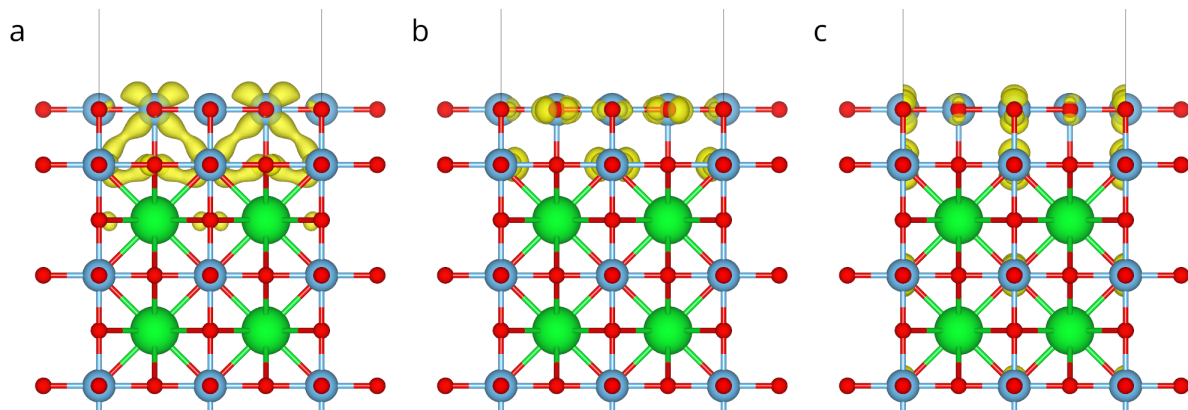


Figura 1.20: **a.** Densidad de carga de la banda de menor energía, originada en átomos de Ti de las primeras dos capas y compuesta por orbitales d_{xz} de esta región mayoritariamente. **b.** Densidad de carga de la banda constituida por orbitales d_{xy} de las primeras dos capas de TiO_2 . **c.** Densidad de carga de la banda formada por orbitales d_{yz} de átomos superficiales de Ti.

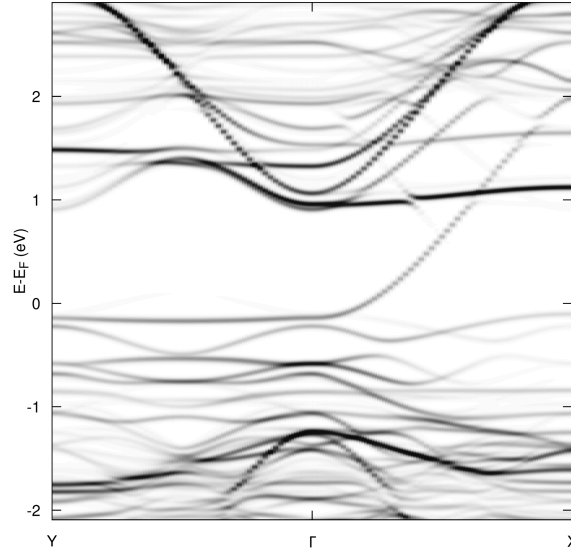


Figura 1.21: Diagrama de bandas desdoblado del sistema 2x2 no-relajado en el camino Y- Γ -X.

Para terminar vamos a mostrar el diagrama de bandas del sistema relajado en el recorrido M- Γ -X junto a las del no-relajado para poder identificar a las distintas bandas y como estas se corrieron ([Figura 1.22](#)).

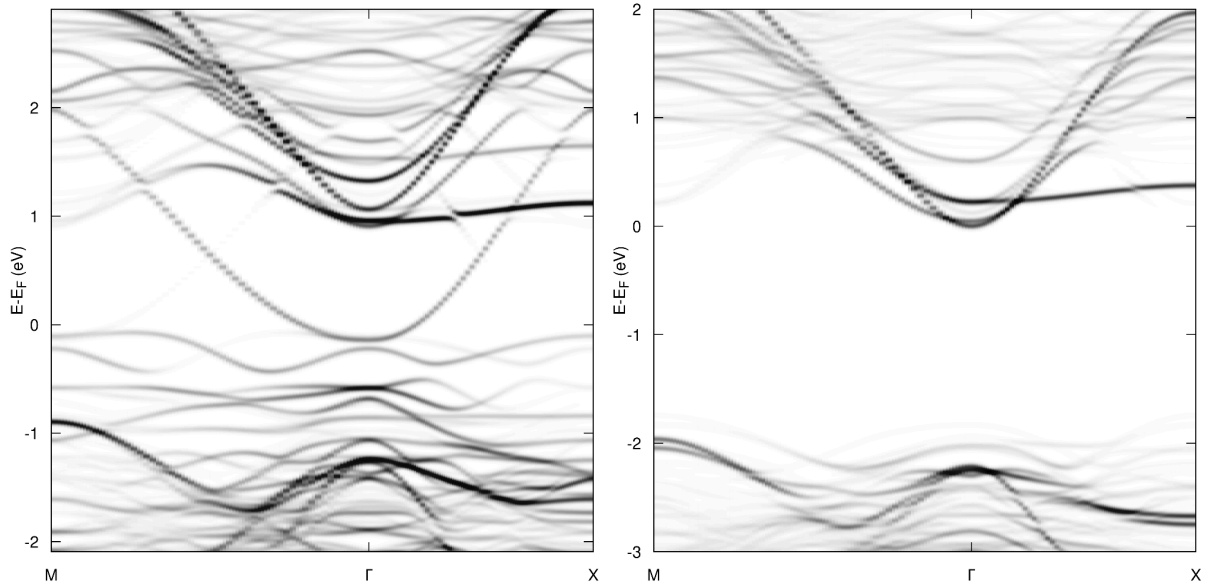


Figura 1.22: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas no-relajado (izquierda) y relajado (derecha) de STO con reconstrucción superficial en el recorrido M- Γ -X.

Lo primero que salta a la vista es que las bandas que aparecían en el *gap* desaparecen y que el sistema deja de ser conductor. Fuera de esto, es un poco más difícil de ver cuáles bandas son cuáles debido a que no podemos distinguir las d_{xy} de las d_{xz} acá—dado que estas últimas ya no coinciden con la posición de las d_{yz} , las cuales son fáciles de ver porque

son planas en el camino Γ -X. Si queremos ver esto entonces conviene comparar más que nada las bandas en los diagramas Y- Γ -X ([Figura 1.23](#)).

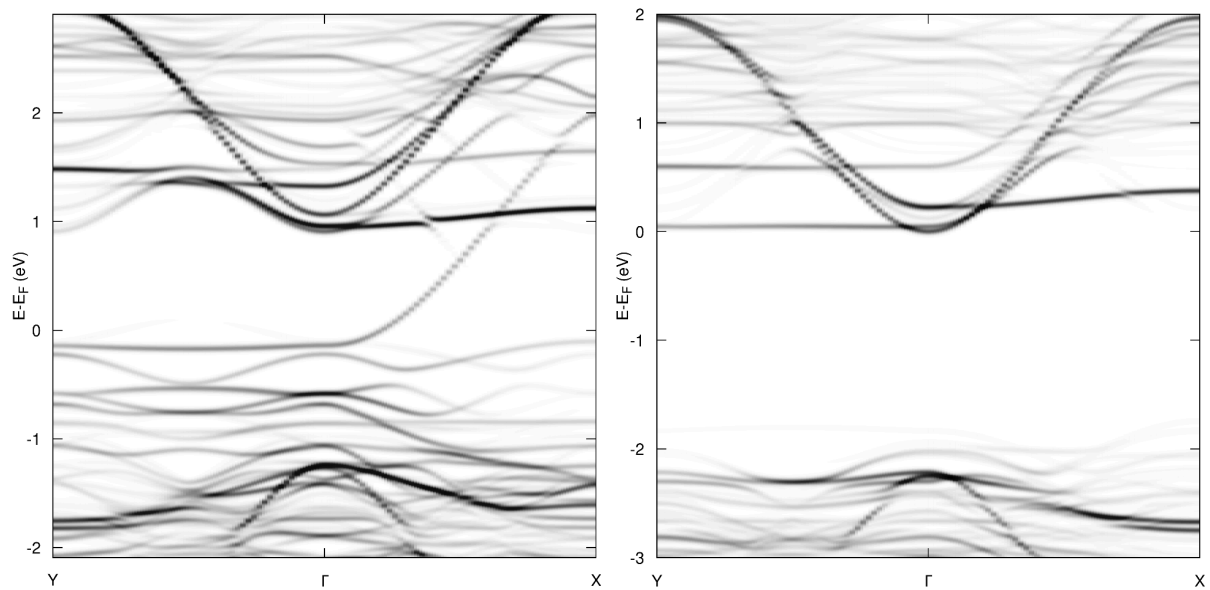


Figura 1.23: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas no-relajado (izquierda) y relajado (derecha) de STO con reconstrucción superficial en el recorrido Y- Γ -X.

Con esta nueva información, podemos ver que la banda d_{xz} que antes se encontraba en el *gap* parece haber subido hasta el fondo de las bandas de conducción, mientras que la d_{yz} que se encontraba allí antes pasa a situarse un poco más arriba. En ambos casos se ve que por debajo de esas bandas se mantiene una d_{xy} . Si pasamos a ver las densidades de carga ([Figura 1.24](#)) encontramos, como era de esperar, que la primera es d_{xy} , pero notamos que ya no son orbitales de las capas superficiales, sino que son de las capas más internas del sistema, tal y como se vió en la terminación TiO_2 no reconstruida. Siguiendo a esta se ven las bandas d_{xz} , las cuales nuevamente provienen de átomos de capas lejanas a dicha región. Continuando a mayores energías pasamos a observar el resto de las bandas d_{xy} , primero de las capas intermedias entre el *bulk* y superficie, y luego las de la capa subsuperficial de TiO_2 . Inmediatamente luego de estas últimas encontramos las d_{yz} las cuales, al igual que se viene viendo para los otros orbitales, se originan en átomos no-superficiales.

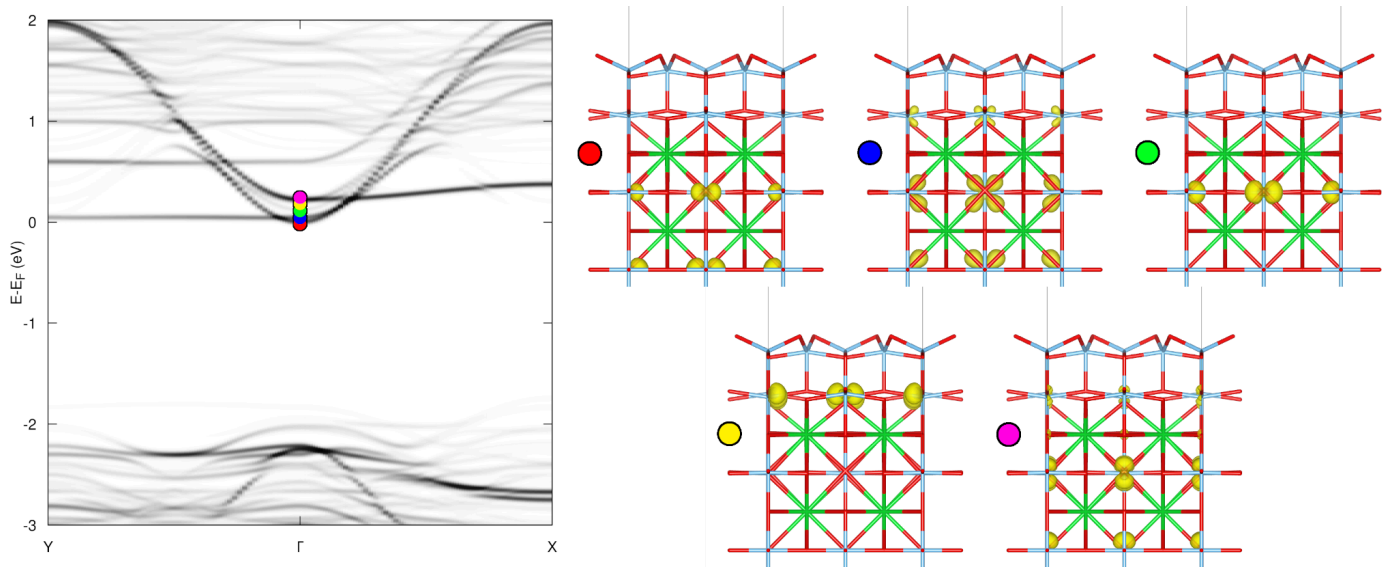


Figura 1.24: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* relajado con terminación 2x2 y las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema junto a un círculo de color que indica su posición en el diagrama (mostrando acá cortes del plano XZ). Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

A diferencia de los sistemas anteriores, cuando uno relaja las posiciones atómicas de estas superficies se encuentra que el *rumpling* no se observa acá. Esto es debido a que los átomos de las diferentes capas no se separan en dos subcapas las cuales se ordenan según su carga eléctrica, sino que acá el movimiento de los átomos depende del sitio donde se encuentren. La disposición de los átomos en el sistema luego de la relajación y el tipo de sitios que se encuentra en función de la energía de la superficie es algo que no va a ser analizado acá ya que existen otros trabajos que hicieron este estudio de manera detallada [\[1.12\]](#) [\[1.13\]](#) [\[1.14\]](#). La pérdida del *rumpling* hace que el modelo simplificado del capacitor para el ordenamiento de las bandas deje de funcionar en estas terminaciones, por lo que los cambios que se vean en los diagramas van a tener que tener otra fuente.

Viendo el perfil de la estructura final para intentar comprender los cambios producidos por la relajación podemos notar que, si bien inicialmente parece medio caótico el ordenamiento de los átomos, al observarlo con un poco más de cuidado llegamos a ver que existe cierto orden en el desorden. Lo que se encuentra es algo similar a lo que ocurre por debajo de los 105 K [\[1.15\]](#) en el STO, donde ocurre una transformación que hace que se pase de tener una estructura tetragonal a la cúbica ya más familiar. Por debajo de esta temperatura los octaedros TiO_6^{8-} no se encuentran todos paralelos entre sí, sino que presentan rotaciones de unos pocos grados, tal y como vemos cerca de la superficie en la [Figura 1.25.a](#) para nuestra terminación reconstruida, salvo que en el material a bajas

temperaturas las rotaciones se extienden por todo el sistema. Unas particularidades adicionales de las distorsiones es que éstas ocurren únicamente en el plano perpendicular al *zig-zag* de la reconstrucción (como se ve en la [Figura 1.25.a](#) y [Figura 1.25.b](#)), y que los ángulos de giro dependen de la distancia a la superficie, es decir, las rotaciones son mayores en los TiO_6^{8-} cercanos a ésta y se amortiguan al adentrarse al *bulk*—similar a lo que se veía para el *rumpling* en las terminaciones 1x1. Se menciona que en nuestro caso la transición es medio abrupta dado que el tamaño en *z* del *slab* utilizado es limitado, se espera que en el material real el pasaje sea más suave.

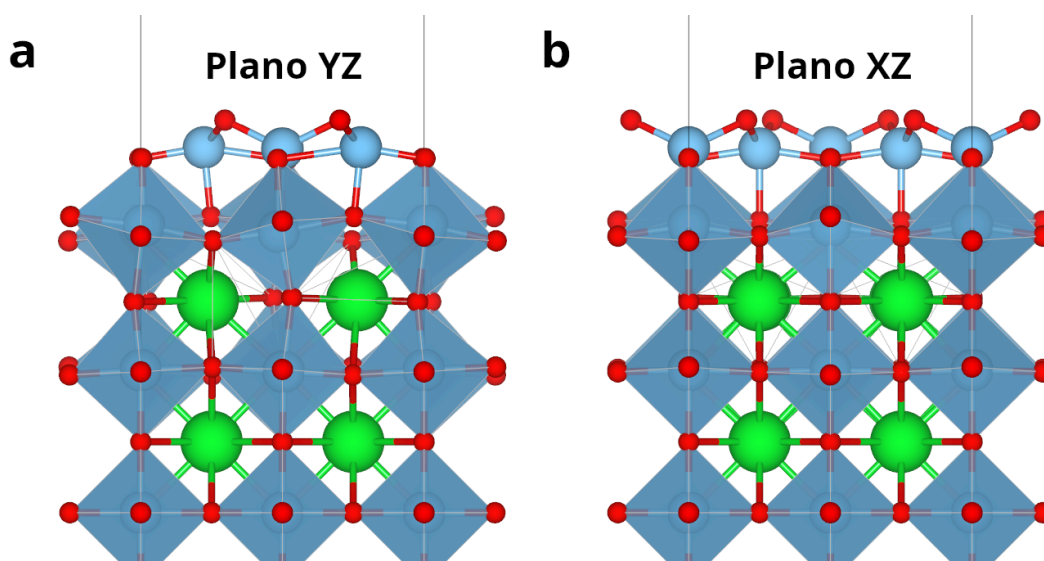


Figura 1.25: **a.** Estructura relajada con reconstrucción 2x2 en el plano YZ. Se muestran los octaedros TiO_6^{8-} para los átomos de Ti de todas las capas menos la superficie para mostrar el efecto de la rotación de octaedros. **b.** Igual que antes pero para el plano XZ. En este plano se deja de ver la rotación

La razón de la rotación posiblemente se deba a que los Ti de la superficie, buscando acomodarse para disminuir su energía, mueven a los O de su misma capa, lo que a su vez lleva a que los Ti inferiores se desplacen un poco en ese mismo sentido para acomodarse; este movimiento también hace los oxígenos de la capa inferior a esta última se mueven buscando tener un octaedro TiO_6^{8-} regular, cosa que no se puede lograr exactamente—ya que al tratarse de una capa más interna el movimiento de los átomos es más restringido. El resultado de estas relajaciones cada vez más limitadas es lo que lleva a la rotación no-uniforme de los octaedros.

Conclusión

A lo largo del capítulo pudimos estudiar las diferentes superficies de STO, encontrando las distintas particularidades de cada una y como luego la relajación del sistema hace que los diagramas de bandas se modifiquen. Vimos que el *rumpling* parece cumplir una función importante a la hora de hacer que las bandas superficiales sean las de menor energía, pero que también requiere que no existan otros efectos que modifiquen a los electrones de los átomos y los haga poco favorables para la conducción (como sucede con la repulsión electrostática en TiO_2). Por último se analizó brevemente la terminación con reconstrucción 2x2 para poder tener una idea de cómo estos sistemas más complejos se comportan en comparación con los 1x1 más familiares.

Referencias

- [1.1] —Biswas, A., Rossen, P. B., Yang, C.-H., Siemons, W., Jung, M.-H., Yang, I. K., Ramesh, R., & Jeong, Y. H. (2011). Universal Ti-rich termination of atomically flat SrTiO_3 (001), (110), and (111) surfaces. *Applied Physics Letters*, 98(5), 051904. <https://doi.org/10.1063/1.3549860>
- [1.2] —Du, X., Damewood, J. K., Lunger, J. R., Millan, R., Yildiz, B., Li, L., & Gómez-Bombarelli, R. (2023). Machine-learning-accelerated simulations to enable automatic surface reconstruction. *Nature Computational Science*, 3(12), 1034–1044. <https://doi.org/10.1038/s43588-023-00571-7>
- [1.3] —Padilla, J., & Vanderbilt, D. (1998). Ab initio study of SrTiO_3 surfaces. *Surface Science*, 418(1), 64–70. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00670-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00670-0)
- [1.4] —Li, H., Brito, W. H., Guedes, E. B., Chikina, A., Dahm, R. T., Christensen, D. V., Yun, S., Chiabrera, F. M., Plumb, N. C., Shi, M., Pryds, N., & Radovic, M. (2023). Reconstruction of Low Dimensional Electronic States by Altering the Chemical Arrangement at the SrTiO_3 Surface. *Advanced Functional Materials*, 33(19), 2210526. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210526>
- [1.5] —Delugas, P., Fiorentini, V., Mattoni, A., & Filippetti, A. (2015). Intrinsic origin of two-dimensional electron gas at the (001) surface of SrTiO_3 . *Physical Review B*, 91(11), 115315. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115315>
- [1.6] —Bickel, N., Schmidt, G., Heinz, K., & Müller, K. (1989). Ferroelectric relaxation of the SrTiO_3 (100) surface. *Physical Review Letters*, 62(17), 2009–2011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2009>
- [1.7] —Saghayezhian, M., Rezaei Sani, S. M., Zhang, J., & Plummer, E. W. (2019). Rumpling and Enhanced Covalency at the SrTiO_3 (001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(13), 8086–8091. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07452>

- [1.8] —Li, Z.-Q., Zhu, J.-L., Wu, C. Q., Tang, Z., & Kawazoe, Y. (1998). Relaxations of TiO_2 - and SrO -terminated SrTiO_3 (001) surfaces. *Physical Review B*, 58(12), 8075–8078. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8075>
- [1.9] —Kotomin, E. A., Eglitis, R. I., Maier, J., & Heifets, E. (2001). Calculations of the atomic and electronic structure for SrTiO_3 perovskite thin films. *Thin Solid Films*, 400(1), 76–80. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01454-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01454-7)
- [1.10] —Heifets, E., Eglitis, R. I., Kotomin, E. A., Maier, J., & Borstel, G. (2002). First-principles calculations for SrTiO_3 (100) surface structure. *Surface Science*, 513(1), 211–220. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01730-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01730-2)
- [1.11] —Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., & Zaanen, J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8), R5467–R5470. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>
- [1.12] —Erdman, N., Poeppelmeier, K. R., Asta, M., Warschkow, O., Ellis, D. E., & Marks, L. D. (2002). The structure and chemistry of the TiO_2 -rich surface of SrTiO_3 (001). *Nature*, 419(6902), 55–58. <https://doi.org/10.1038/nature01010>
- [1.13] —Erdman, N., Warschkow, O., Asta, M., Poeppelmeier, K. R., Ellis, D. E., & Marks, L. D. (2003). Surface Structures of SrTiO_3 (001): A TiO_2 -rich Reconstruction with a $c(4 \times 2)$ Unit Cell. *Journal of the American Chemical Society*, 125(33), 10050–10056. <https://doi.org/10.1021/ja034933h>
- [1.14] —Warschkow, O., Asta, M., Erdman, N., Poeppelmeier, K. R., Ellis, D. E., & Marks, L. D. (2004). TiO_2 -rich reconstructions of SrTiO_3 (001): A theoretical study of structural patterns. *Surface Science*, 573(3), 446–456. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.012>
- [1.15] —Hayward, S. A., & Salje, E. K. H. (1999). Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO_3 revisited: Landau theory and transition mechanism. *Phase Transitions*, 68(3), 501–522. <https://doi.org/10.1080/01411599908224530>

Capítulo II: Vacancias de Oxígeno

Como se mencionó en la introducción, uno de los defectos más importantes encontrados en el STO son las vacancias de oxígeno, dado que parecen ser las responsables de conducción bidimensional en la superficie del material. Es por esto que, una vez terminado de analizar con detalle los casos prístinos en el capítulo anterior, vamos a enfocarnos ahora en las mismas tres terminaciones, pero en la presencia de defectos. El objetivo aquí es entender cómo las vacancias alteran las propiedades electrónicas de nuestros sistemas, mientras que al mismo tiempo se van a plantear posibles explicaciones para el origen de la conductividad.

Si bien el análisis de vacancias comienza acá, en el capítulo siguiente se continuará con las simulaciones de las superficies con defectos, pero el enfoque allí va a ser distinto. En este capítulo nos vamos a centrar más que nada en encontrar cuál es el efecto de las vacancias sobre los diagramas de bandas, y a la vez también se hablará un poco de la conducción electrónica (y sobre el lugar donde se encuentran los electrones responsables). En cierta forma esto es similar a lo tratado en el capítulo anterior cuando se habló del efecto del *rumpling* sobre las diferentes terminaciones, pero acá los defectos traen consigo grados de complejidad bastante mayores a los de la relajación superficial, por lo que no se va a ahondar mucho en todos los efectos que pueden estar siendo causados por las vacancias, sino que el enfoque se va a restringir a lo que se considere relevante al trabajo. Un detalle importante de mencionar es que, al igual que las capas externas en los sistemas reconstruidos del capítulo I, las vacancias aquí también rompen con la periodicidad del STO prístino (y esto se verá reflejado en los diagramas obtenidos), haciendo que algunos de los efectos introducidos por el defecto queden enmascarados y no sea posible identificarlos.

A diferencia del capítulo anterior, acá se van a trabajar las tres terminaciones por separado, empezando con SrO, luego pasando a TiO₂ y terminando con la reconstrucción superficial 2x2 (que tampoco será estudiada con el mismo nivel de detalle que las otras).

Terminación SrO

Para continuar con la búsqueda iniciada en el capítulo anterior, lo primero que se hizo fue analizar el efecto de la relajación sobre los diagramas de bandas, pero considerando que ahora el *slab* no solo tiene a la superficie, sino que también cuenta con una vacancia (en realidad dos porque trabajamos con sistemas simétricos, pero vamos a considerar que los defectos no interactúan entre sí). Para hacer esto es necesario saber cómo se comporta la celda no-relajada primero, así podemos ver bien cuales son los efectos del proceso de

relajación atómica. Se aclara que, por cuestiones de tiempo, las comparaciones más detalladas sólo fueron realizadas para los sistemas con vacancias en la primera capa, mientras que para las otras configuraciones se hicieron análisis más generales. Con esto en mente, se puede pasar a mostrar los diagramas de los *slabs* no-relajados sin y con vacancias ([Figura 2.1](#)).

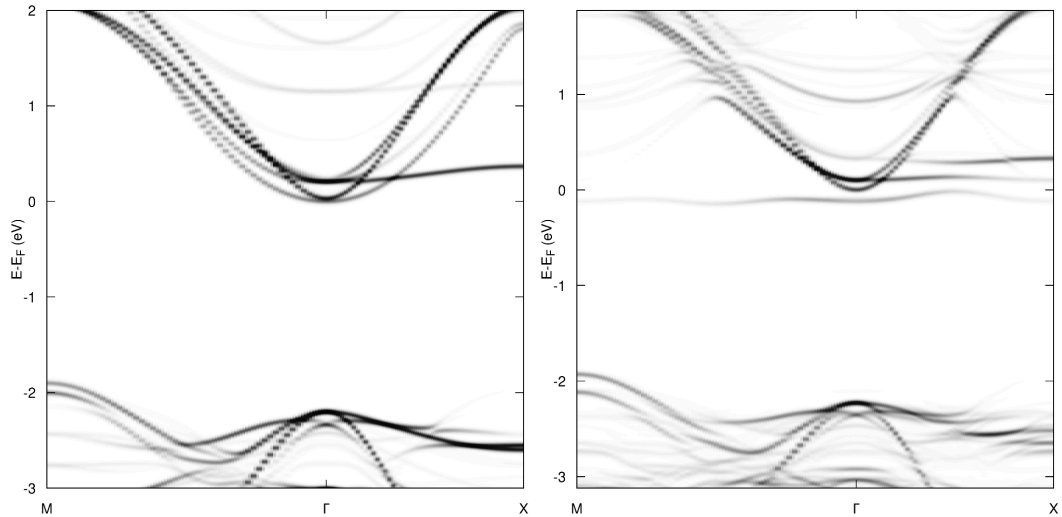


Figura 2.1: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie SrO no-relajada sin (izquierda) y con vacancias (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción para el sistema sin vacancias.

Lo primero que vemos, si prestamos atención al sistema con vacancias, es que en el fondo de la región de conducción (por debajo del resto de las bandas más familiares) aparece una banda que es prácticamente plana en todo el camino recorrido. Esto indica que no puede ser ninguna de las t_{2g} que estuvimos viendo hasta ahora, ya que esas presentaban una baja masa efectiva en al menos alguna de las direcciones del camino realizado. Dado el bajo ancho de banda en el recorrido M- Γ -X—coordenadas que se corresponden a puntos en el plano XY del espacio recíproco—se puede pensar que los orbitales responsables de esta son los d_{z^2} de algún Ti próximo a la vacancia (porque el cambio tiene que estar relacionado al defecto). Si consideramos la posición del defecto respecto a la de los Ti de la capa inferior—recordando la estructura de perovskita del STO ([Figura 0.11](#))—notamos que cada uno de los O de la capa superficial se encuentra por encima de uno de estos átomos para completar su octaedro TiO_6^{8-} . Al remover un oxígeno para crear la vacancia, hacemos que uno de los cationes de Ti pase a encontrarse sin un átomo superior, modificando su entorno cristalino, y consiguiendo que la separación de orbitales 3d en los grupos t_{2g} y e_g cambie—disminuyendo la energía del orbital d_{z^2} correspondiente debido a la menor repulsión. El efecto más directo del reordenamiento de bandas es hacer que la energía de Fermi no pueda subir tanto aquí ya que, dada la baja

dispersión de la nueva banda, los $2N$ electrones originados por las vacancias llenan rápidamente a los estados nuevos y no tienen oportunidad de encontrarse en los niveles correspondientes a orbitales d_{xy} , por ejemplo. Aún así, dada la cercanía entre ambos grupos de bandas, esta puede actuar como nivel donador de electrones haciendo que el material se comporte como un semiconductor bajo estas condiciones.

Volviendo a la [Figura 2.1](#), también se puede observar que, a energías un poco mayores, la separación entre las bandas d_{xy} y otras de la familia t_{2g} disminuye: Lo que antes veíamos en el fondo de la zona de conducción como una separación de 0,22 eV, ahora lo vemos, no solo por encima de las d_{z^2} , sino que también presentando una distancia de solamente 0,1 eV. El origen de esto puede deberse a que los electrones de la nueva banda d_{z^2} del Ti, al estar localizados exclusivamente en la superficie, hacen que los otros electrones de las proximidades experimenten una repulsión electrostática, llevando a que las bandas provenientes de los orbitales afectados sean menos favorables. Por último, también notamos la ausencia de las bandas Sr-O que habíamos encontrado en este sistema hasta el momento; la causa probablemente pueda ser atribuida al mismo efecto que lleva a que los otros niveles superficiales aumenten en energía ya que también son orbitales exclusivos de la región.

Para confirmar el origen de la banda pesada en el fondo de conducción y la posibilidad de un comportamiento tipo semiconductor bidimensional (asumiendo que las bandas de menor energía se encuentren únicamente en la superficie), podemos obtener, al igual que en el capítulo anterior, las densidades de carga asociadas a las primeras bandas de conducción del sistema en Γ . ([Figura 2.2](#)).

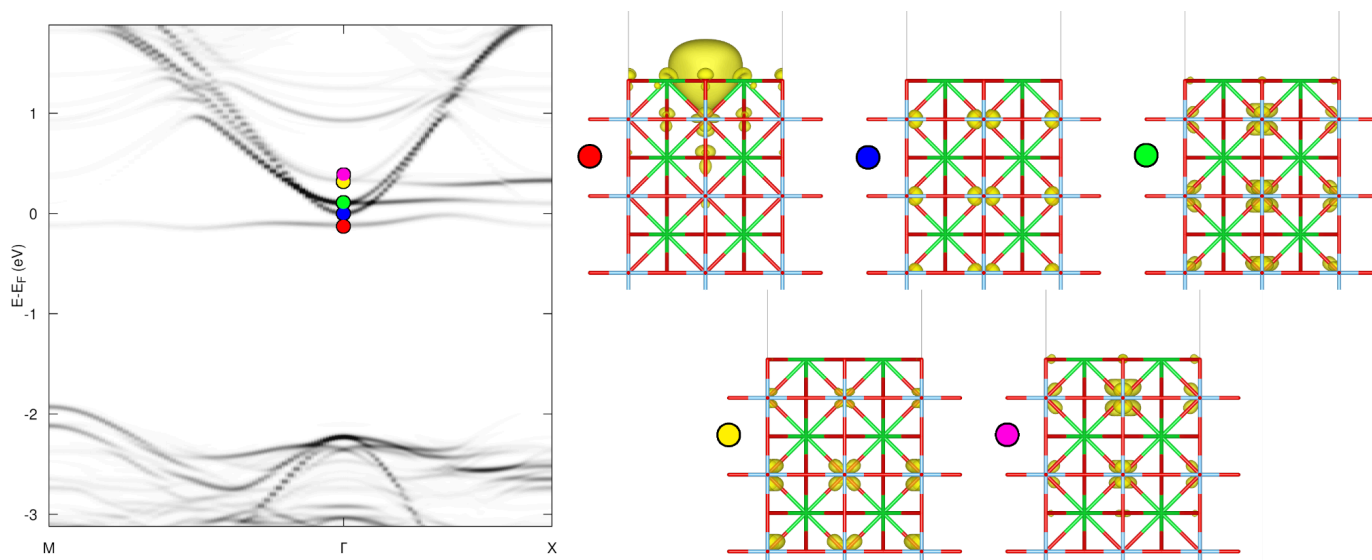


Figura 2.2: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* no-relajado con vacancia y terminación SrO junto a las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema (al lado de cada estructura se incluye un círculo de color que indica su posición en el diagrama). Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Antes que nada se aclara que, al igual que para la superficie de SrO no-relajada del primer capítulo, las bandas d_{xy} se encuentran separadas entre sí y fueron agrupadas cuando se graficó la densidad de carga ya que en el diagrama desdoblado no se ve la pérdida de degeneración. Acá la separación total entre las bandas de este tipo es un poco menor que antes (pasando de los 0,156 eV de antes a 0,149 eV ahora) pero se ve que las que incluyen a los Ti de la segunda capa siguen siendo las de menor energía. Respecto al orbital d_{z^2} , podemos ver en el diagrama que incluye su densidad de carga, cómo este se extiende al sitio donde uno esperaría tener un átomo de O en un sistema prístino producto de la modificación del entorno cristalino provista por la vacancia. Por último, se ve que hay cambios en los orbitales y la posición de las bandas d_{xz} y d_{yz} respecto a los de la [Figura 1.6](#) del capítulo anterior.

Antes de pasar a mostrar los resultados de los *slabs* relajados, es importante aclarar que el uso de la palabra *rumpling* aquí no es tan aplicable como lo era en el capítulo anterior, ya que en estos sistemas—gracias a la distorsión introducida por la vacancia—se deja de tener estrictamente dos subcapas paralelas y discretas con los aniones y cationes; en cambio acá la distancia entre los átomos de las subcapas pasa a depender de la posición y distancia al defecto. Es por esto que a lo largo del capítulo, cuando se hable del *rumpling*, se va a estar haciendo referencia más bien a la tendencia general de la separación entre iones que vemos cuando encontramos el efecto, aún cuando no lleve a la

formación de las dos subcapas de carga opuesta que veníamos viendo en el capítulo anterior. Para demostrar la inhomogeneidad de separación se incluye la [Figura 2.3](#), donde se muestra la posición en z de los aniones y cationes pos-relajación (relativa a su posición previa a la introducción del defecto) en función de la distancia a la vacancia. Los cálculos fueron realizados en un *slab* de mayor tamaño—del cual se hablará más en el capítulo siguiente—para tener una mejor idea de cómo el efecto depende de la distancia a la vacancia. En el gráfico podemos ver que, tal y como se anticipó, los átomos no muestran una única separación como ocurría en los casos anteriores, pero también notamos que al alejarnos del defecto los valores tienden a converger, dado que la diferencia entre las posiciones z antes y después de la introducción de la vacancia tienden a cero. Aún si bien no se tiene *rumpling* propiamente dicho, el hecho de que los iones no se encuentren coplanares hará que se tenga un dipolo (como en el capítulo I), aunque los efectos que tendrá sobre el sistema probablemente vayan a ser un poco menores que en los casos previos, ya que no solo se modifican las distancias, sino que también las cargas—dado que la subcapa de oxígenos va a tener un átomo menos por el defecto.

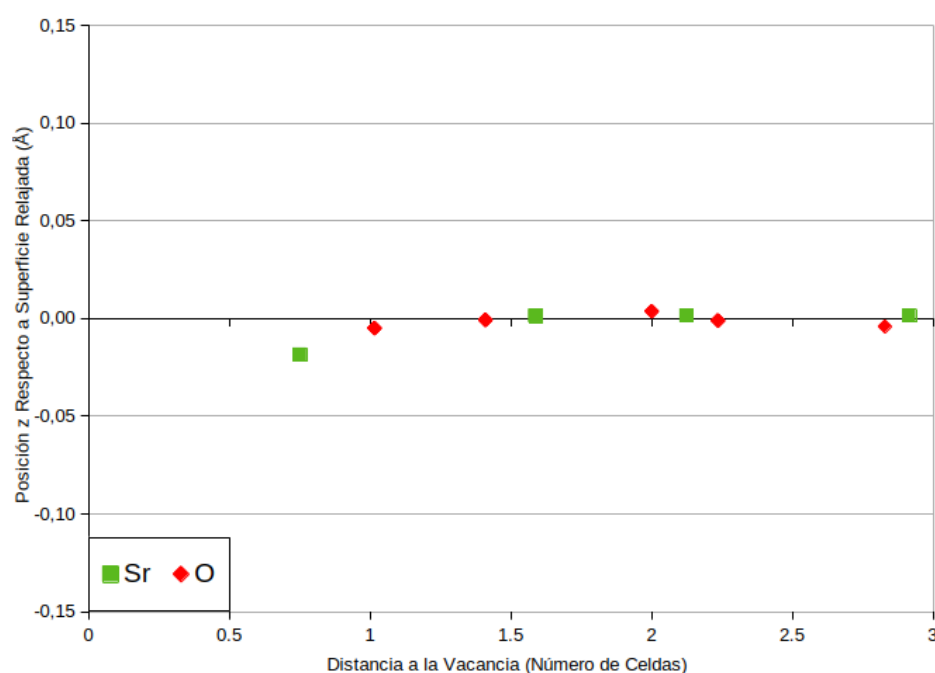


Figura 2.3: Posición z respecto a los valores de la superficie relajada sin vacancia para los átomos de Sr (cuadrados verdes) y O (rombos rojos) en función de la distancia (en cantidad de celdas) al defecto introducido en la superficie. La escala del eje y del gráfico se eligió para poder hacer una comparación más directa con los resultados de la [Figura 2.11](#) que se mostrará más adelante.

Continuando con la búsqueda de los cambios producidos por las vacancias en las superficies, pasamos ahora a comparar los diagramas de bandas de los casos no-relajado y relajado con defectos para ver cual es el efecto de la reconfiguración espacial de los átomos

aquí ([Figura 2.4](#)). Lo primero que notamos es que la banda pesada de d_{z^2} ya no se encuentra al fondo de la zona de conducción, sino que se halla más arriba, junto a las d_{xy} . Este cambio hace que la energía de Fermi deje de encontrarse en un *gap*—o al fondo de las bandas de conducción, como fue tomado hasta ahora para los casos aislantes—pasando a cruzar varias de las bandas d_{xy} de menor energía de los Ti del material; el resultado de este cambio es que el STO pasa de actuar como un semiconductor a tener un comportamiento tipo de un metal con conducción, en principio, bidimensional. Hablando de los estados 2D, notamos que la relajación permite desacoplar las bandas d_{xy} en diferentes niveles—tal y como vimos en el capítulo anterior cuando a la superficie se le incluía el efecto del *rumpling*, pero ahora la separación entre estas es menor que en el caso sin vacancia, pasando de los 0,24 eV encontrados anteriormente a solamente 0,13 eV luego de la introducción del defecto ([Figura 2.5](#)). La disminución probablemente se deba, en parte, a los efectos mencionados un poco más arriba cuando se hicieron las aclaraciones sobre el *rumpling* en estos sistemas (o debido al orbital d_{z^2}). Para resumir lo observado, vemos que el efecto de la vacancia superficial tanto en el *slab* no-relajado como en el relajado, es negativo para el confinamiento de la conducción. En el primero notamos que la introducción del defecto hizo que las bandas d_{xy} pasen a encontrarse más cerca de las otras t_{2g} , cosa que probablemente favorezca una conducción más “tridimensional” porque los electrones van a poder pasar a las otras bandas cuando el material se encuentre a temperatura. Luego, en el segundo, vemos que las d_{xy} superficiales no-degeneradas también se encuentran más cerca de las otras d_{xy} , por lo que tampoco se van a confinar tanto los electrones en este caso ya que van a poder ocupar otras bandas no localizadas en la región o, como antes, estados tridimensionales repartidos en todo el sistema.

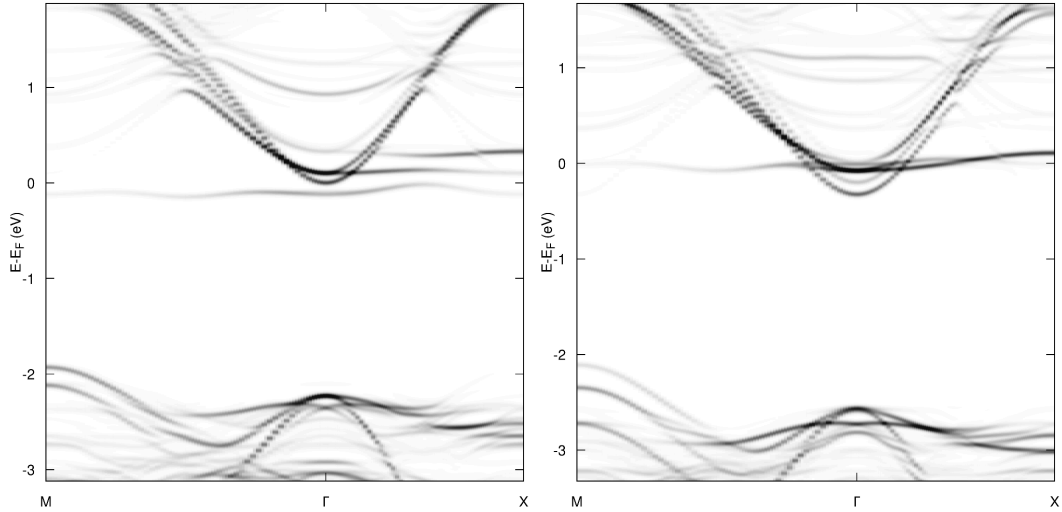


Figura 2.4: Diagramas de bandas de la superficie SrO con vacancias no-relajada (izquierda) y relajada (derecha). Se consideró a $E_F = 0$.

Para observar mejor el efecto de la vacancia sobre el sistema relajado se incluye la [Figura 2.5](#) que permite hacer una comparación directa entre la superficie sin defectos puntuales y aquella con. Vemos nuevamente que los efectos más notables son la reducción en la separación de bandas d_{xy} y d_{xz} - d_{yz} , la aparición de la d_{z^2} , y la desaparición de la Sr-O del capítulo anterior.

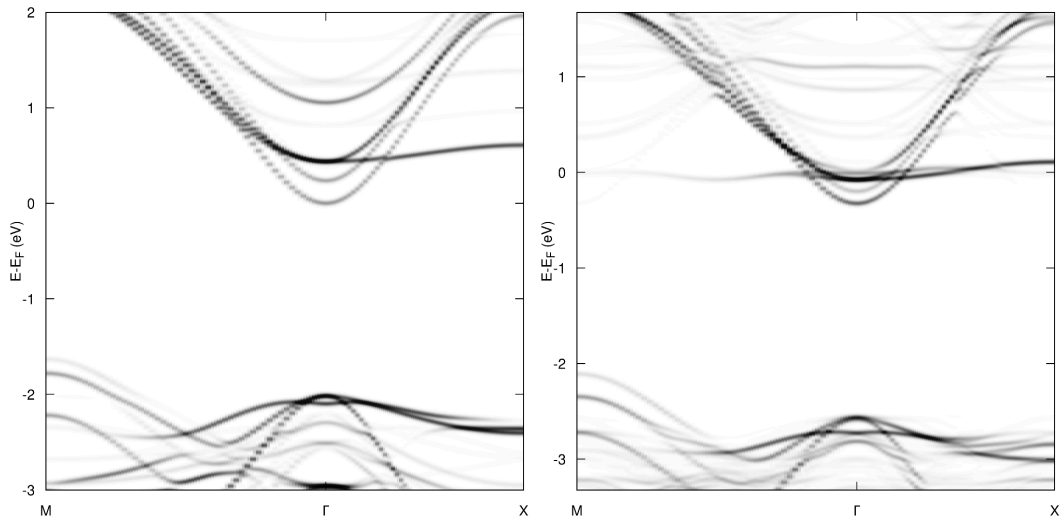


Figura 2.5: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie SrO relajada sin (izquierda) y con vacancias (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción para el sistema sin vacancias.

Para terminar de analizar los efectos de la vacancia superficial y la relajación sobre las bandas—y como esto se compara con los sistemas del capítulo anterior—vamos a ver las densidades de carga para determinar los orbitales de origen de las bandas ([Figura 2.6](#)).

Notamos que la mayor diferencia frente a lo visto en la [Figura 2.2](#), es que al relajar se tiene un reordenamiento de los orbitales y la pérdida de degeneración en las bandas d_{xy} .

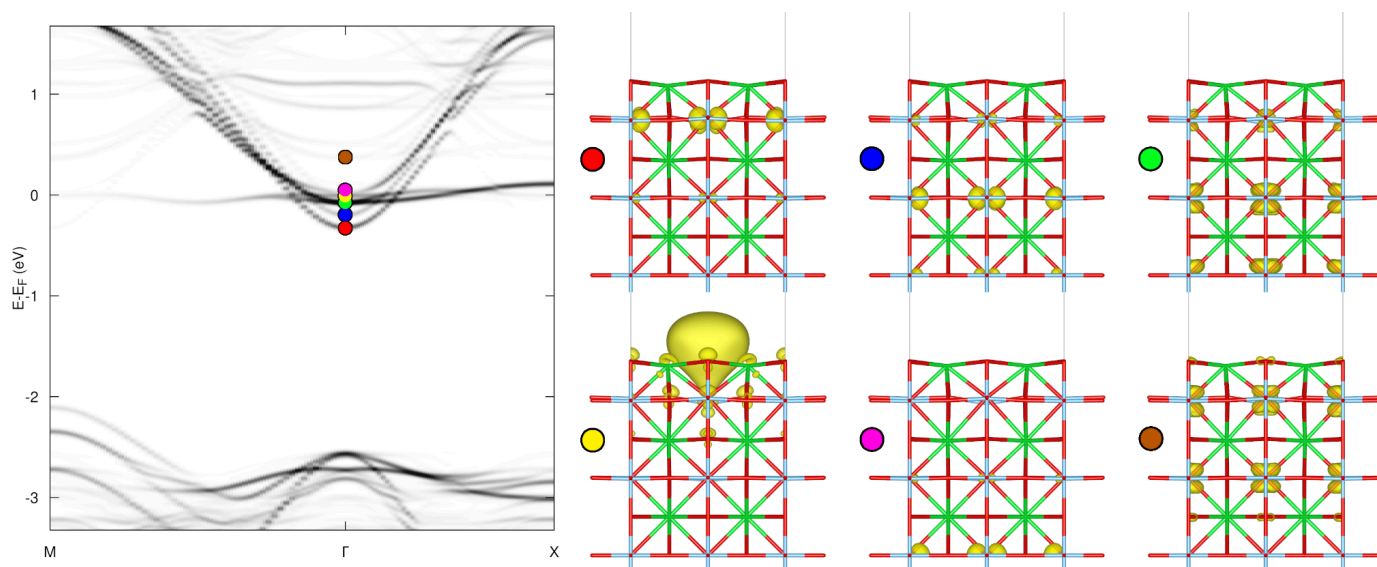


Figura 2.6: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* relajado con vacancia y terminación SrO junto a las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema (al lado de cada estructura se incluye un círculo de color que indica su posición en el diagrama). Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Para continuar vamos a ver cómo la posición de la vacancia afecta las bandas. Para esto se simularon tres sistemas, haciendo que en cada uno la vacancia se encontraba en diferentes capas del *slab*: la primera (SrO, que es la que vimos hasta el momento), la segunda (TiO_2) y la tercera (nuevamente SrO). Dado que existen muchas similitudes entre los diagramas de los tres y las posiciones de los electrones de conducción, se va a optar por hacer un análisis macro de los resultados siguientes.

Empezamos con los diagramas de bandas entonces ([Figura 2.7](#)). Podemos ver que, como era de esperar, la banda pesada de los orbitales d_{z^2} se observa únicamente en el caso donde se tiene a la vacancia en la superficie ([Figura 2.7.a](#)). Esto es debido a que la disposición de oxígenos, vacancias y titanios en las otras configuraciones hacen que los orbitales d_{z^2} de los últimos átomos se encuentren sometidos a una gran repulsión electrostática por los otros átomos de la red, llevando a que la energías de las bandas asociadas también sea alta. Cuando encontramos a la vacancia en la segunda capa ([Figura 2.7.b](#)) no hay mucho cambio frente al caso anterior, aunque notamos que las bandas d_{xy} se acercan un poco más a las t_{2g} , por lo que también sería peor para la conducción bidimensional esta situación. Por último, viendo la tercera capa ([Figura 2.7.c](#)), los resultados que obtenemos son más parecidos al sistema libre de defectos, ya que

tenemos las dos bandas d_{xy} no degeneradas con una mayor separación que en las dos configuraciones anteriores.

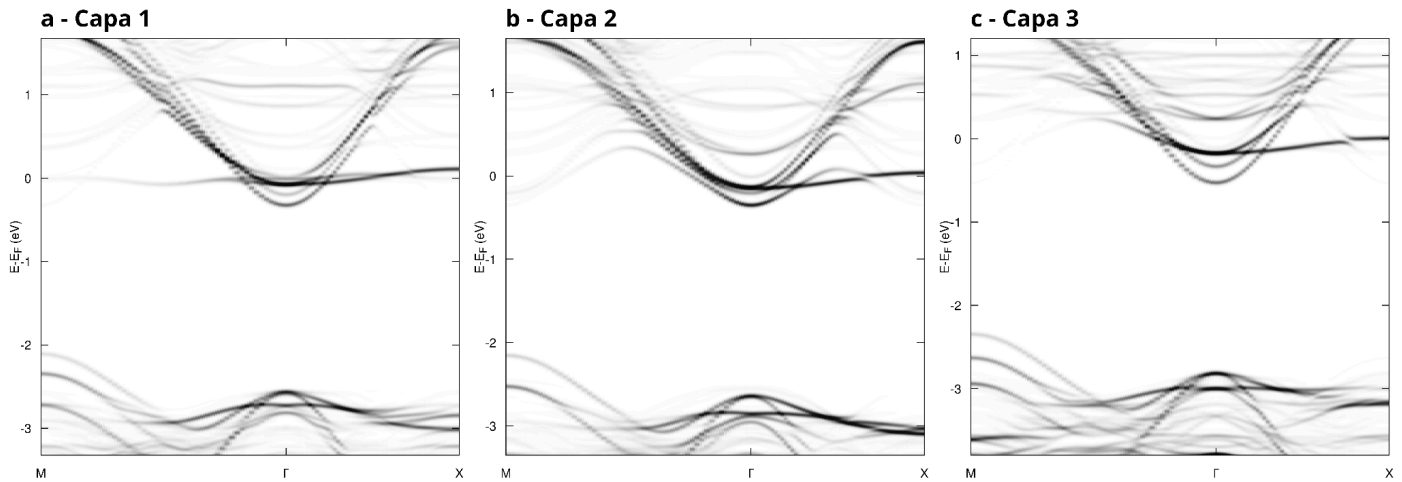


Figura 2.7: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas con terminación SrO relajados y con vacancia en la **a.** primera (SrO), **b.** segunda (TiO_2) y **c.** tercera (SrO) capa del sistema. Se toma como referencia a la $E_F = 0$.

Se puede ver que existe una dependencia entre la posición de las bandas, la separación, y la capa donde encontramos a la vacancia. Al alejar al defecto de la superficie—llevándolo al *bulk*, lejos de la zona de conducción y del *rumpling*—los efectos positivos de este se ven incrementados, ya que las bandas d_{xy} de los Ti superficiales se alejan de las t_{2g} y de otras d_{xy} (las cuales, si se encontraran ocupadas, disminuirían la conducción bidimensional superficial). Esto se debe a que, cuando el sistema se encuentre en situaciones reales donde la temperatura sea un factor, los electrones van a tener la opción de hallarse en bandas tridimensionales en vez de las d_{xy} de interés, lo que resultaría en una disminución en la eficiencia de conducción bidimensional. Para demostrar cómo cambia la separación, se incluye en la [Tabla 2.1](#) las diferencias de energía entre la banda d_{xy} de menor energía y la primera t_{2g} .

Tabla 2.1: Energía entre la banda d_{xy} de menor energía y las bandas d_{xz} y d_{yz} de menor energía cuando la vacancia se encuentra en la primera, segunda y tercera capa de la terminación SrO. Se incluye el valor obtenido en el capítulo anterior para la terminación SrO relajada sin vacancias.

Posición de la vacancia	Primera Capa (SrO)	Segunda Capa (TiO_2)	Tercera Capa (SrO)	Valor Referencia Sin Vacancias
Separación (eV)	0,24	0,21	0,35	0,43

Notamos que la tendencia no es completamente lineal o monótona: Por ejemplo, vemos que cuando encontramos a la vacancia en la segunda capa, la diferencia de energía disminuye, lo cual es contraproducente para nuestro objetivo (como fue mencionado más

arriba). Destacamos que la capa particular de TiO_2 donde se pierde la tendencia también es dónde se encuentra la banda de menor energía del sistema, por lo que introducir la vacancia allí posiblemente interfiera con la conducción o haga menos favorables a ciertos orbitales de átomos cercanos.

Como vemos, en la terminación SrO el efecto de las vacancias cercanas a la superficie es contraproducente a la conducción bidimensional buscada. Esto inicialmente parece ser un poco contraintuitivo si consideramos el modelo original donde el efecto más importante de las vacancias es actuar como fuente de potencial positivo en las cercanías, pero si tenemos en cuenta que el defecto no solo tiene un efecto electrostático, sino que también modifica la estructura de la red en su cercanía podemos entender mejor lo que sucede. Vimos anteriormente que la superficie de SrO ya de por sí era óptima para la formación de un gas de electrones bidimensional debido a que el *rumpling* permite la localización de los electrones de conducción de menor energía en bandas d_{xy} allí, lo único que le faltaba a ese sistema era una fuente de electrones. Vemos acá que, si bien los O proveen dichos electrones, al mismo tiempo se encuentran rompiendo con la estructura de bandas generada por el *rumpling*, haciendo que el dopaje no sea tan efectivo ya que muchos de los electrones va a terminar en bandas que no son parte del 2DEG. Podemos concluir que en esta superficie, más que oxígenos que permitan la conducción mediante la formación vacancias, se tiene que buscar la conducción dopando al material con átomos que no alteren mucho la estructura del material, pero cuya valencia sea tal que permita tener electrones de conducción en los Ti del sistema.

Por último, se va a mostrar la densidad de carga total de conducción para las tres configuraciones del *slab*. Para hacerlo, se combinó en un único archivo las densidades de carga de una gran cantidad de puntos del espacio recíproco y de todas las bandas en estas distintas coordenadas cuyas energías fueran menores a la energía de Fermi del *slab*. Si bien esto en principio tendría que hacerse manualmente eligiendo las bandas que se encuentran por debajo de la energía deseada en cada una de las coordenadas donde se hace el cálculo (ya que no se encontró ningún programa o función nativa del QE que haga lo que se deseado), se hizo un script de python que lee el archivo de salida de un cálculo no-autoconsistente (*non-self-consistent*, NSCF) con una gran cantidad de puntos en el espacio recíproco y, a partir de esto más el valor del nivel de Fermi (obtenido del mismo cálculo NSCF), se obtiene los archivos de postprocesado con el que podemos obtener lo buscado. El problema de la metodología utilizada es que no nos deja relacionar las densidades de carga con la banda donde se origina (ya que se mezcla todo), sin embargo lo que sí nos da es información de todos los puntos del espacio recíproco en vez de solo Γ como veníamos haciendo hasta ahora.

Haciendo esto obtenemos los diagramas de la [Figura 2.8](#). Empezando por el más familiar, el de la [Figura 2.8.a](#), vemos que lo más notable acá es el orbital d_{z^2} , que ya se mencionó durante el análisis detallado cuando se habló de la [Figura 2.2](#) y [Figura 2.6](#)—las diferencias entre esos diagramas y el actual es que este combina varias bandas con densidad de carga de diferentes orbitales por lo que su forma se ve modificada. Si consultamos la bibliografía [\[2.1\]](#), encontramos que la densidad de carga en la situación donde vemos a la vacancia en la superficie es acorde a lo hallado en otros trabajos. Un aspecto común para todas las configuraciones es que vemos que la primera capa de TiO_2 presenta principalmente orbitales del tipo d_{xy} , mientras que en las capas inferiores vemos todo tipo de orbitales t_{2g} , cosa que se puede identificar por la forma más “cuadrada” de las densidades de carga en los átomos de Ti—resultado de la combinación de los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} . Pasando a la [Figura 2.8.b](#) podemos ver que, fuera de los resultados ya conocidos, observamos que aparece una densidad de carga que une dos átomos de Ti y que cubre el espacio donde se encuentra el sitio vacante de oxígeno; no se va a hacer mucha énfasis en esto ahora ya que se va a hablar del tema con más detalle un poco más adelante, luego de haber terminado de estudiar las dos terminaciones 1×1 . Otra cosa de la segunda configuración es que podemos notar que el *rumpling* superficial es menor que el de los sistemas de las [Figuras 2.8.a](#) y [2.8.c](#), lo que puede llegar a explicar un poco la diferencia en comportamiento vista en la [Tabla 2.1](#). Terminando en la [Figura 2.8.c](#), no se observa nada particularmente extraño, los resultados son los esperados para este basado en lo observado en los diagramas de bandas anteriores.

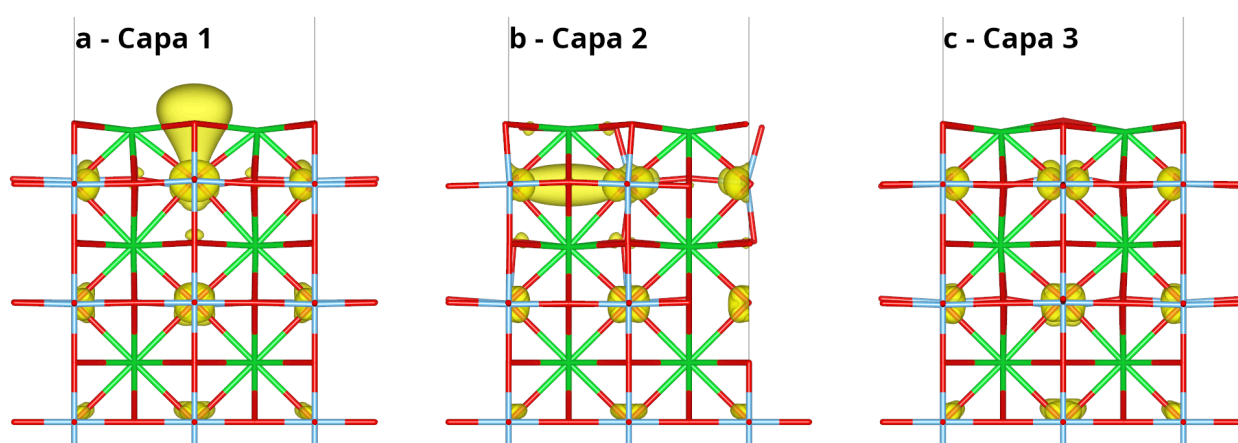


Figura 2.8: Densidades de carga de conducción combinadas para los sistemas terminados en SrO con la vacancia en **a.** la primera capa **b.** la segunda capa **c.** la tercera capa.

Terminación TiO_2

Para continuar, pasamos a la otra terminación 1×1 simulada en este trabajo, la de TiO_2 . Vamos a comenzar comparando a los *slabs* no-relajados sin y con vacancias para ver bien

cómo el defecto puntual modifica las bandas de las superficies sin las contribuciones de la relajación ([Figura 2.9](#)). Nuevamente, se intenta confirmar el efecto positivo de los defectos sobre los electrones próximos a la superficie. Si bien es un poco complicado de analizar el sistema terminado en TiO_2 , debido a que las bandas se pierden un poco de vista en algunos lugares, podemos ver varios cambios entre los dos. Lo más importante en relación a este trabajo es que parece notarse una banda d_{xy} en Γ en la parte inferior de la zona de conducción, lo que implicaría que en acá sí existe un efecto positivo de las vacancias sobre la conducción bidimensional—ya que es algo que no se ve sin la introducción del defecto. También vemos que parece que la banda d_{xy} de altas energías disminuye un poco su posición en el sistema que presenta vacancias—0,54 eV sin vacancias frente a 0,44 eV (contando desde el fondo de conducción en ambos casos). Por último vemos que la energía del *gap* aumenta considerablemente debido a que, al igual que pasa con las bandas de los Ti de la superficie, las de los oxígenos también se corren a menores energías. La disminución de energía en Γ tanto para la banda d_{xy} de alta energía (contando desde la t_{2g} de menor energía ahora) como para la p de oxígenos es de aproximadamente 0,30 eV. Todo parece estar indicando que acá, a diferencia de la terminación anterior, las vacancias tienen un efecto positivo sobre las condiciones necesarias para la conductividad bidimensional.

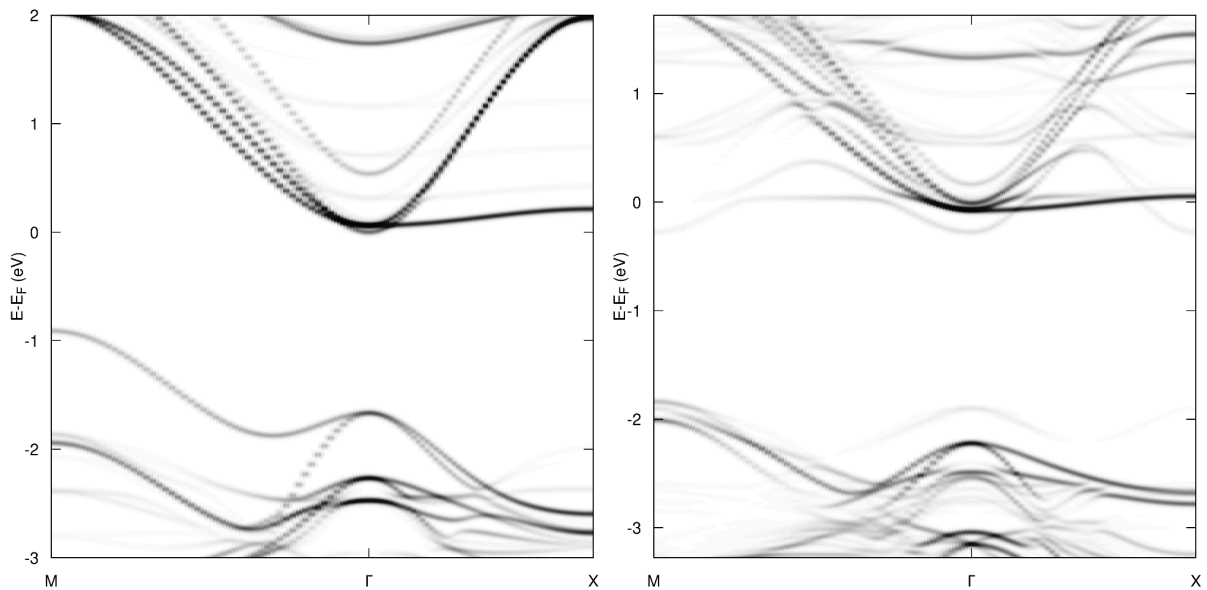


Figura 2.9: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie TiO_2 no-relajada sin (izquierda) y con vacancias (derecha). Se consideró a $E_F = 0$ y se tomó que este punto se corresponde al fondo de las bandas de conducción para el sistema sin vacancias.

Si ahora queremos ver el origen de las bandas utilizando las densidades de carga obtenemos la [Figura 2.10](#). Lo más interesante de los resultados es como la banda que vemos en el fondo de conducción resulta no ser del tipo d_{xy} como uno esperaba, sino que

parece ser d_{z^2} —al igual que para el sistema SrO no-relajado con vacancia ([Figura 2.2](#)), pero con diferente orientación. La conducción aquí—asumiendo que es extrapolable a casos de mayor tamaño donde las diferentes vacancias se encuentren lejos entre sí y no necesariamente colineales—no parecería ser muy favorable, ya que los electrones pertenecientes a estas bandas se encuentran localizados en los orbitales d_{z^2} de los Ti aledaños al defecto, por lo que no se tendrá un camino de conducción fácil por todo el plano (como pasa cuando se tienen los orbitales d_{xy}). La morfología hallada para la densidad de carga es similar a la observada anteriormente en la [Figura 2.8.b](#), donde también vimos la nube de electrones que unía dos átomos de Ti a través de la vacancia de oxígeno. Observando al resto de las densidades de carga vemos que no hay nada muy extraño, lo siguiente más notable es que la banda d_{xy} de mayor energía no está compuesta por orbitales Ti superficiales—como veníamos viendo para en la terminación TiO_2 —sino que son los átomos del *bulk* los que la componen, por lo que la vacancia próxima a la superficie, en este caso al menos, tiene un papel positivo.

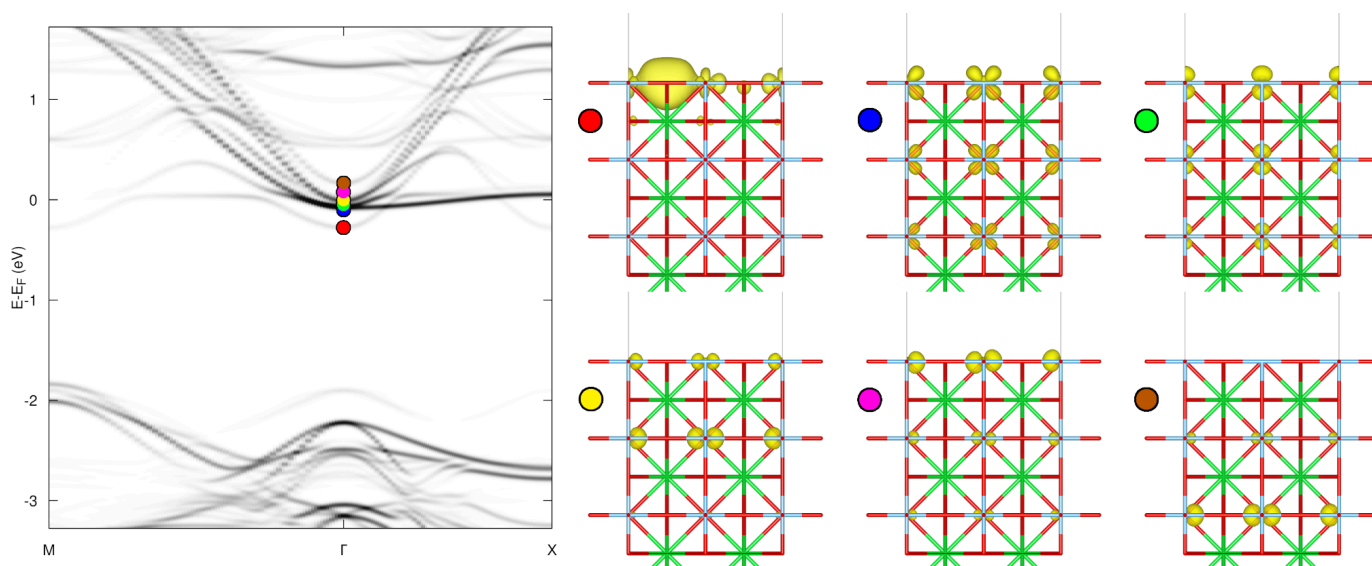


Figura 2.10: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* no-relajado con vacancia y terminación TiO_2 junto a las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema (al lado de cada estructura se incluye un círculo de color que indica su posición en el diagrama). Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Pasando a las superficies relajadas, se van a hacer las mismas consideraciones que en la sección anterior cuando hablamos del *rumpling* y del SrO con vacancias. Viendo la [Figura 2.11](#) podemos notar que acá los efectos de la relajación parecen ser mucho más caóticos que en la anterior ([Figura 2.3](#)), por lo que, si ya era difícil de determinar el efecto del *rumpling* ahí, acá va a ser aún más complicado. Se nota de todas formas que, como es

de esperar, al alejarse del defecto los átomos tienden a la posición relajada correspondiente al sistema sin la vacancia.

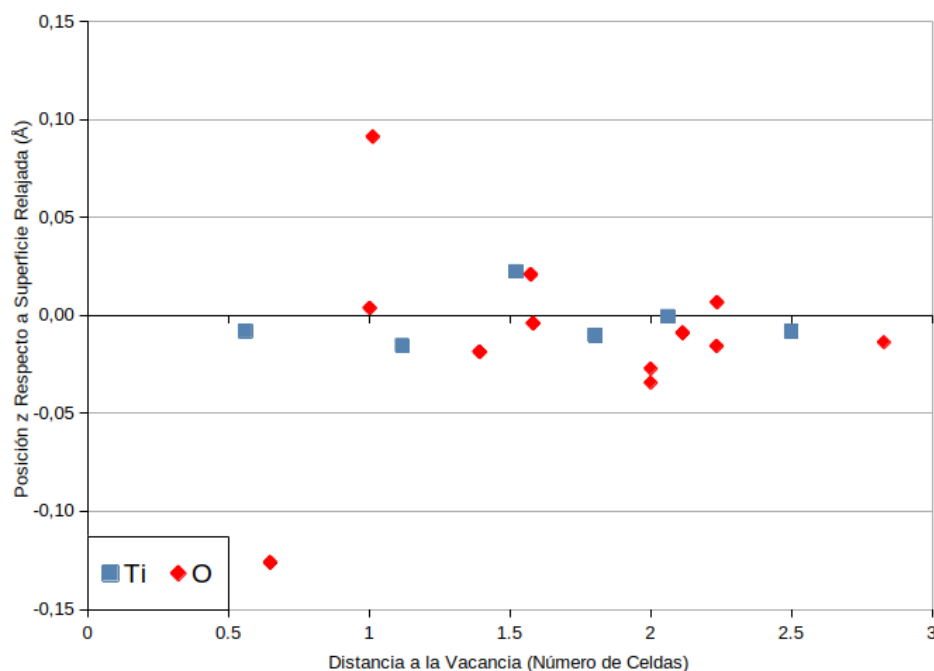


Figura 2.11: Posición z respecto a los valores de la superficie relajada sin vacancia para los átomos de Ti (cuadrados azules) y O (rombos rojos) en función de la distancia (en cantidad de celdas) al defecto introducido en la superficie.

Con esto en mente pasamos a ver los diagramas de bandas de la superficie con vacancia, tanto para el caso no-relajado como para el relajado ([Figura 2.12](#)). Vemos que luego de la relajación, la banda d_{z^2} observada anteriormente en el fondo de conducción desaparece de la zona—lo que de todas formas no es tan perjudicial dado que habíamos anticipado que la conducción mediante estos orbitales probablemente no hubiese sido la más favorable de todas formas. También notamos que las bandas de los electrones de átomos superficiales siguen encontrándose a menores energías que en los sistemas sin vacancias ya que seguimos manteniendo los valores altos de energía de *gap*. Por último, vemos bandas d_{xy} por debajo de las primeras d_{xz} y d_{yz} que es algo que no notamos en el sistema anterior pero que si habíamos visto en los *slabs* de TiO_2 durante el capítulo anterior ([Figura 1.11](#)).

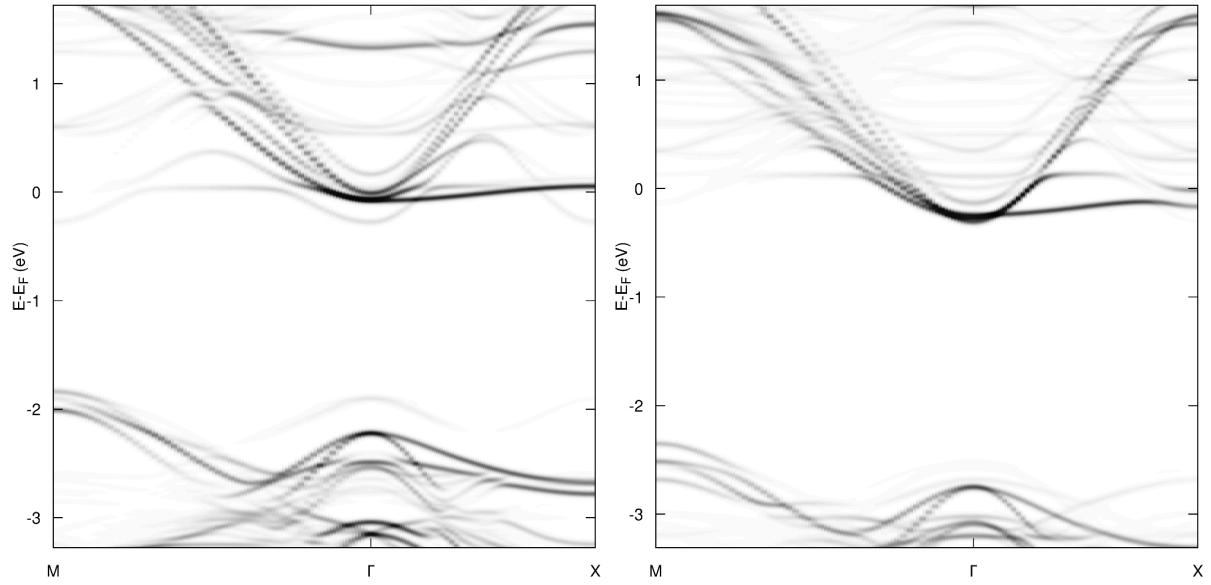


Figura 2.12: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie TiO_2 con vacancias no-relajadas (izquierda) y relajada (derecha). Se consideró a $E_F = 0$.

Se muestra a continuación los diagramas de bandas de los sistemas relajados sin y con vacancias para poder realizar una comparación directa entre ellos ([Figura 2.13](#)). De nuevo, vemos que el cambio más directo se encuentra en lo que antes habíamos identificado como bandas de Ti y O superficiales, las cuales dejan de verse al incluir la vacancia debido a una disminución de energía de estos estados.

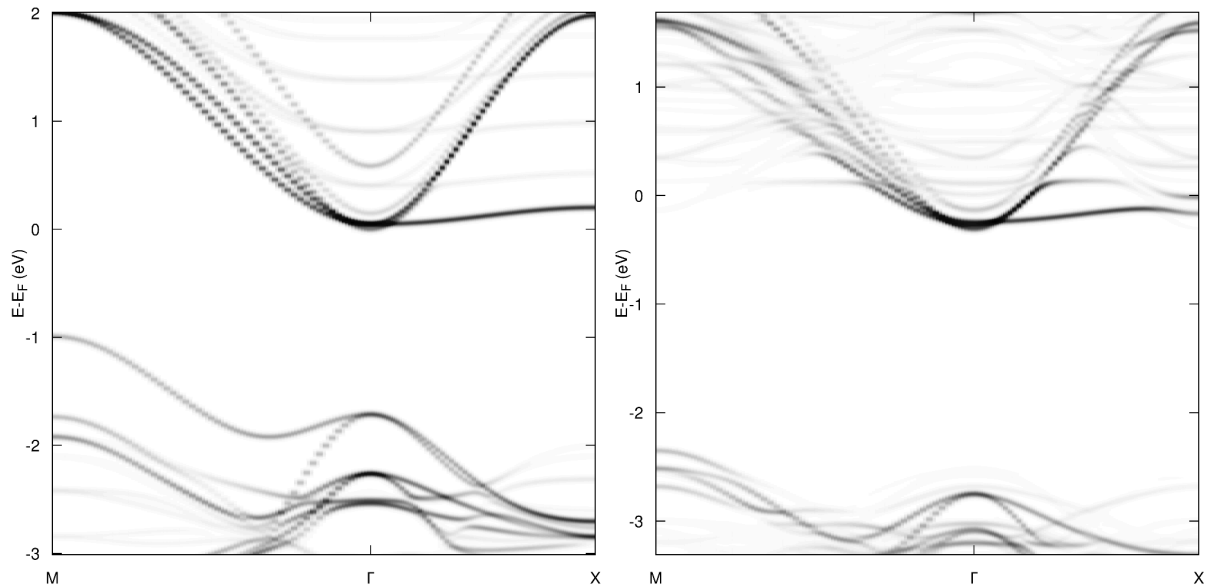


Figura 2.13: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie TiO_2 relajados sin vacancias (izquierda) y con vacancias (derecha). Se consideró a $E_F = 0$.

Siguiendo con la metodología utilizada hasta el momento y pasando a obtener las densidades de cargas del sistema relajado con vacancias llegamos a la [Figura 2.14](#). A diferencia de los casos anteriores solo se obtuvieron las densidades de carga de cinco de las bandas ya que en varios casos se complicó correlacionar las densidades de carga y el nivel de origen. Aún así los resultados muestran cosas más o menos esperadas y en concordancia con lo que venimos viendo, tal como que el orden de las bandas d_{xy} parece ser similar al del sistema terminado en TiO_2 con vacancia—donde la superficie no pasa a ser la capa de menor energía, pero tampoco la de mayor.

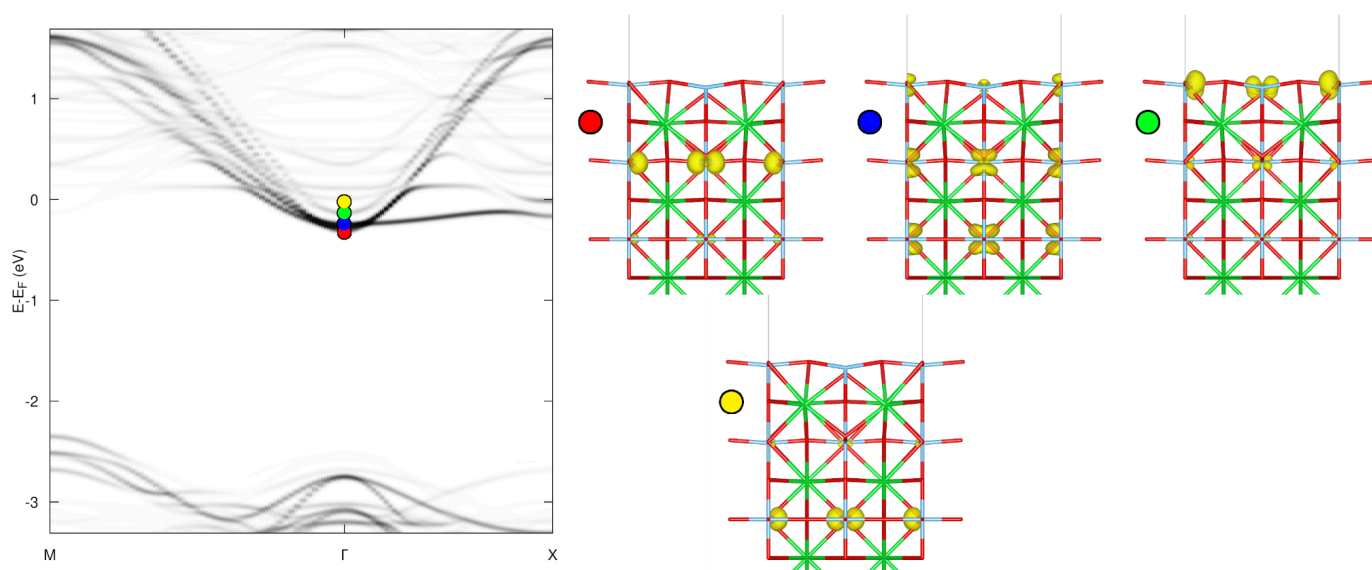


Figura 2.14: Diagrama de bandas desdoblado del *slab* relajado con vacancia y terminación TiO_2 junto a las densidades de carga de las primeras bandas de conducción del sistema (al lado de cada estructura se incluye un círculo de color que indica su posición en el diagrama). Las densidades se encuentran ordenadas de menor a mayor energía de banda, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las posiciones de los puntos en el diagrama están exageradas para poder distinguirlos.

Al igual que en la terminación TiO_2 sin vacancias, los cambios producidos por la relajación acá son menores que aquellos observados en la superficie SrO ([Figura 2.4](#)); aún así las diferencias provocadas por la relajación son más claras que en el capítulo previo ([Figura 1.11](#)). Se puede entender entonces como aquí la existencia de los defectos es mucho más importante que en la superficie anterior, ya que son estos los que permiten que los electrones de los átomos de Ti superficiales se encuentren a energías más bajas. Si bien con nuestra simulación no llegamos a ver que la banda d_{xy} sea la de menor energía, ni que se encuentre por debajo de las bandas t_{2g} con componente z , es posible que esto se deba a limitaciones espaciales de la simulación realizada o por efectos/interacciones no consideradas durante los cálculos. De todas formas lo encontrado puede explicar por qué se ve experimentalmente que existe una necesidad de tener a los defectos para la

conducción en STO, en especial si recordamos que se mencionó en el capítulo I que en muchos casos los experimentos se hacen con terminaciones TiO_2 porque el procedimiento para conseguir las está más desarrollado.

Para finalizar con esta superficie vamos a ver qué ocurre cuando la vacancia se mueve a través de las tres primeras capas del *slab* ([Figura 2.15](#)). Acá notamos varios cambios entre los diferentes diagramas, para empezar, vemos que al mover defecto hacia el *bulk* la banda d_{xy} encontrada por debajo de las d_{xz} y d_{yz} deja de estar ahí. Además de esto vemos que al continuar desplazando la vacancia en la misma dirección se observa la disminución de la energía de *gap*, ya que la energía de las bandas de los átomos de O superficiales aumenta nuevamente—pasando de 2,04 eV a 1,31 eV y finalmente a 1,44 eV (valores que se pueden comparar con el 1 eV encontrado para la energía de *gap* del sistema relajado sin vacancias terminado en TiO_2). Esto parece seguir los resultados vistos en la terminación anterior, donde la segunda capa se desviaba un poco de las tendencias aledañas, haciendo que no se tenga una relación monotónicamente creciente. Otro efecto que sigue el mismo comportamiento que la energía de *gap* es la posición de la banda d_{xy} de alta energía; vemos que pasa de 0,17 eV del fondo de conducción a 0,43 eV y por último 0,30 eV (comparado con los 0,55 eV del sistema relajado sin vacancias). Pensamos que estas particularidades de la segunda capa en ambas terminaciones se deben a la composición química y el tipo de enlaces que se tiene entre los cationes y oxígenos de cada capa—en la de TiO_2 el enlace es parcialmente covalente, mientras que en la de SrO es iónico (y viceversa en la sección anterior). Cuando encontramos a la vacancia en la segunda capa ([Figura 2.15.b](#)) nuevamente observamos una banda de alta masa efectiva en el plano, igual que para la terminación SrO con vacancias, lo cual tiene sentido ya que acá se tiene el mismo efecto, solo que ahora el Ti que se encuentra en la superficie, encima del sitio donde hallamos la vacancia, deja de tener oxígenos vecinos fuera del plano—dado que un lado hay vacío debido a la discontinuidad del material, y del otro está el defecto puntual. De la misma forma que se describió anteriormente esto hace que la energía de la banda d_{z^2} disminuya, se vea favorecida su ocupación, y que la E_F se encuentre a menor distancia del fondo de conducción que cuando encontramos al defecto en las capas adyacentes.

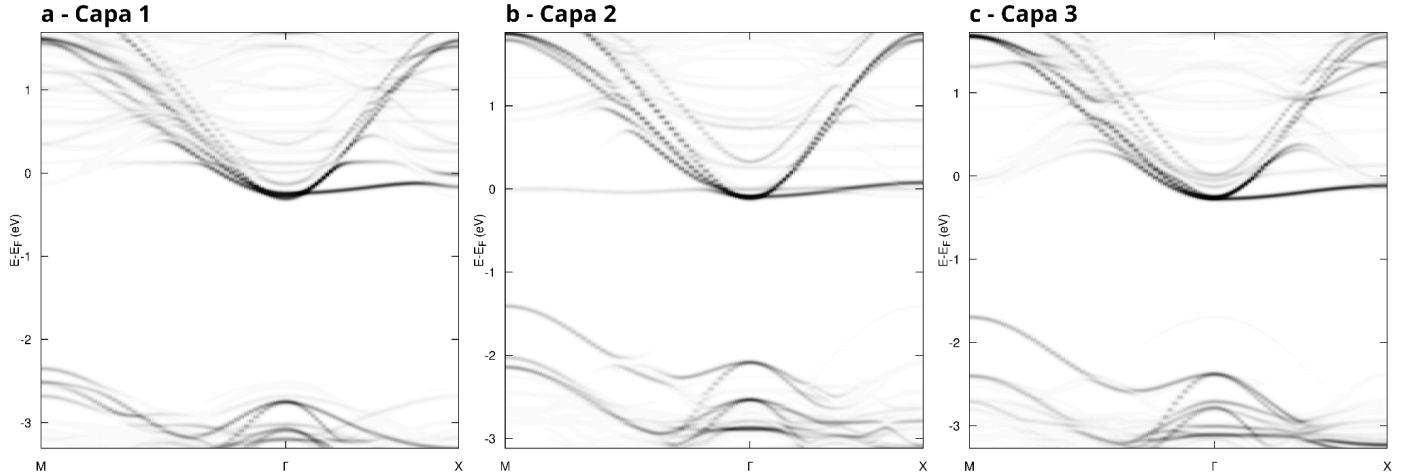


Figura 2.15: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas con terminación TiO_2 relajados y con vacancia en la **a.** primera (TiO_2), **b.** segunda (SrO) y **c.** tercera (TiO_2) capa del sistema. Se toma como referencia a la $E_F = 0$.

Podemos ver que, a diferencia del sistema anterior, en este caso las vacancias no solo cumplen un papel importante para el dopaje de electrones, sino que también son necesarias para disminuir la energía de los sitios superficiales y posiblemente permitir la conducción bidimensional. De hecho, notamos que cuando alejamos la vacancia se pierden los efectos positivos de los defectos. Todo esto se puede entender si asumimos que en las superficies de STO existe una competencia entre el efecto del *rumpling* y el de la vacancia: Cuando el defecto se encuentra cerca de la discontinuidad, el *rumpling* baja en intensidad y las terminaciones que se benefician con la relajación son perjudicadas (tal como la de SrO); mientras tanto en las superficies donde este efecto no produce grandes cambios, el potencial introducido por el defecto “gana” y puede permitir que las bandas de esta zona se vean favorecidas, llevando a la conducción bidimensional (como pasa en la terminación de TiO_2). Si bien la vacancia ayuda acá, notamos que los efectos no son suficientes como para hacer que las bandas d_{xy} pasen a posicionarse a energías lo suficientemente menores que las otras t_{2g} y permitir la formación del 2DEG.

Para terminar, vamos a ver las densidades de carga de conducción de los tres sistemas estudiados con esta terminación en la [Figura 2.16](#). En la primera figura no hay mucho para decir ya que es lo mismo que se presentó hasta el momento, pero combinado con la información de otros puntos (también se ve que es representativo de lo hallado en otros trabajos [\[2.1\]](#)). Si pasamos a la segunda ([Figura 2.16.b](#)) vemos claramente el orbital d_{z^2} mencionado al discutir la [Figura 2.15.b](#); lo que vemos acá es similar a lo observado en el caso no-relajado, donde orbitales de la misma especie conectaban a los átomos de Ti a través de una vacancia, pero acá el “puente” se da en la dirección perpendicular al plano (lo cual va en contra de la conducción bidimensional aún más que cuando veíamos a la

densidad de carga dentro de él); también notamos que, debido al corrimiento de la E_F , prácticamente los únicos orbitales ocupados son los d_{z^2} . Comparando la [Figura 2.16.a](#) y la [2.16.c](#) vemos que el corrimiento de la vacancia hacia el interior del material disminuye la intensidad del *rumpling* y hace que se tenga menos aporte de orbitales d_{xy} en la capa más externa—que nuevamente demuestra que estos sistemas necesitan tener al defecto próximo a la superficie para conseguir la conducción bidimensional.

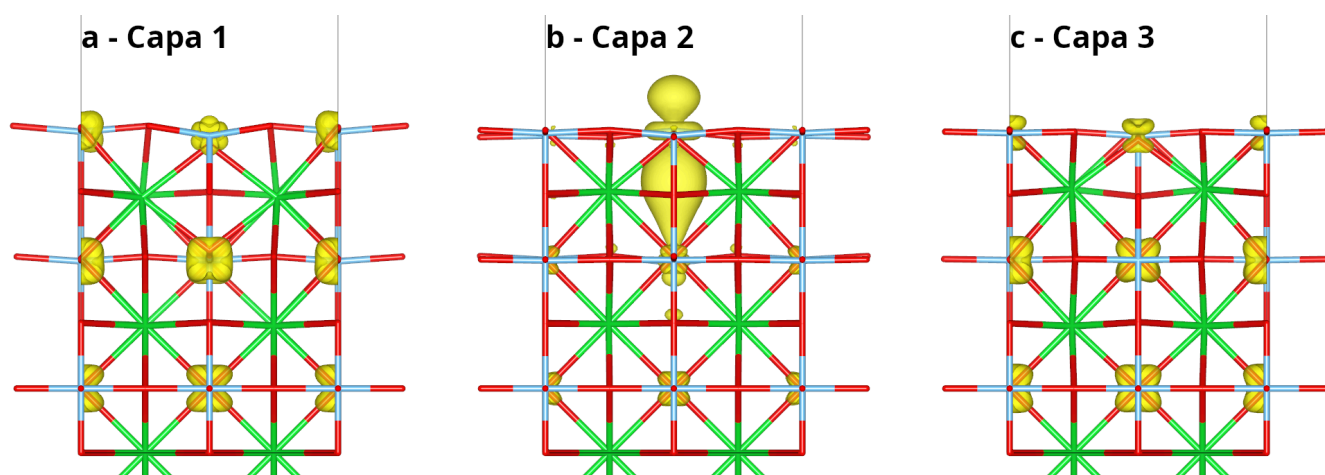


Figura 2.16: Densidades de carga de conducción combinadas para los sistemas terminados en TiO_2 con la vacancia en **a.** la primera capa **b.** la segunda capa **c.** la tercera capa.

Orbitales d_{z^2}

Antes de terminar con las superficies 1×1 nos vamos a concentrar en algo que venimos destacando en los sistemas con defectos, pero en lo que realmente no se entró tanto en detalle: Los orbitales d_{z^2} . Como ya se dijo, el origen de estos se debe a la distorsión del entorno cristalino de los átomos de Ti aledaños a la vacancia, dado que estas rompen con la simetría de orbitales del *bulk* y hacen que la energía del orbital disminuya hasta encontrarse cerca del fondo de las bandas de conducción, junto a los d_{xy} (o incluso por debajo). El hecho de que los estados electrónicos se forman debido a la introducción de vacancias hace que suelen ser denominados “*estados de vacancias*” en la literatura. En general estos pueden llegar a distinguirse en diagramas de densidad de estados porque suelen verse más “picudos” debido a la falta de dispersión en alguna de las direcciones cristalinas—gracias a que suelen encontrarse más alejados entre sí por la baja densidad de los defectos. Aún si bien estos no son muy útiles para la conducción electrónica de forma directa, pueden llegar a servir en casos particulares ya que actúan como estados donores que aportan electrones para la conducción (como se mencionó anteriormente cuando analizamos la terminación SrO sin relajación).

En nuestro caso es posible que en los diagramas no distingamos tanto los d_{z^2} orientados en el plano (como el que vimos para el sistema con la vacancia en la segunda capa de SrO) ya que el *slab* es demasiado pequeño en estas direcciones, pudiendo permitir que haya cierto grado de solapamiento entre orbitales del mismo tipo en las diferentes celdas periódicas. En los casos reales donde los defectos no necesariamente se encuentran cercanos entre sí—ni orientados todos en una misma dirección cristalina—estos probablemente se puedan llegar a distinguir un poco mejor. Se muestra entonces a continuación en la [Figura 2.17](#) las densidades de estado para las seis configuraciones de vacancias simuladas en las diferentes capas de las dos terminaciones.

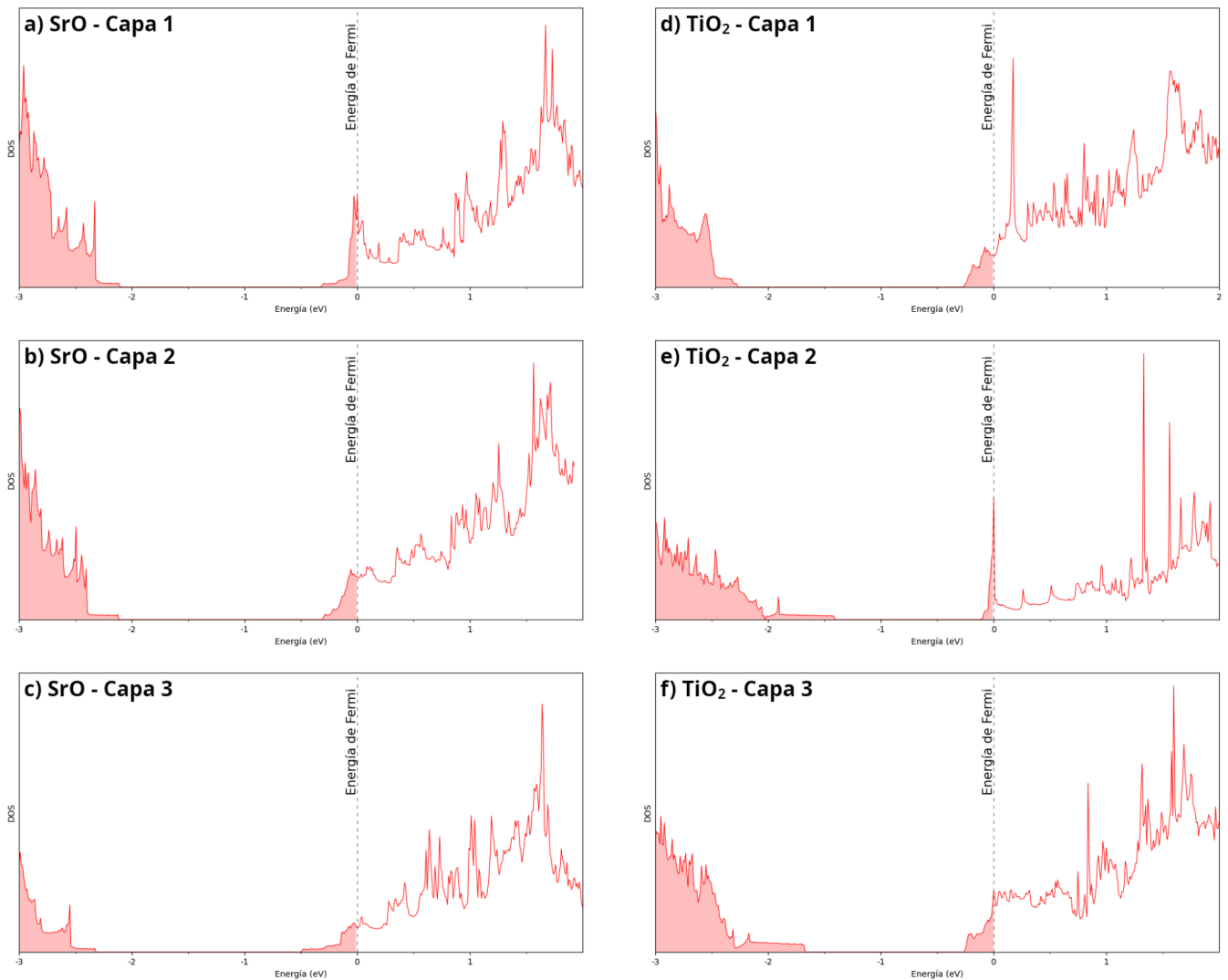


Figura 2.17: Densidad de estados de las seis configuraciones de vacancias estudiadas en las terminaciones 1x1, donde **a - c** se corresponden a la terminación SrO y **d - f** a la TiO₂.

Existen varios trabajos [\[2.2\]](#) [\[2.3\]](#) que indican que las vacancias de oxígeno y estos estados de vacancia son una fuente de luminiscencia en el STO. Un problema que vemos acá es que los estados se mezclan con los de conducción, no se encuentran en la zona

prohibida, por lo que no podrían ser los causantes del fenómeno—ya que no existe posibilidad de luminiscencia de fotones con energía menor a la del *gap* en nuestro caso. Es posible que la utilización de DFT+U (o el uso de celdas de mayor tamaño quizás) desacople las bandas y las mueva a energías dentro del *gap*, haciendo que pueda pasar a observarse el efecto. Esto se debe a que, si bien no obtenemos el efecto en las simulaciones realizadas, podemos notar que la combinación entre la superficie y las vacancias de oxígeno hacen que la cantidad de estos estados aumente por encima del nivel normal, por lo que es posible que con alguna de las modificaciones mencionadas se llegue a obtener resultados más representativos del fenómeno.

Terminación 2x2

Para la terminación 2x2 se complica mucho más el tema de las vacancias. Esto va más allá de los problemas encontrados a la hora de interpretar el diagrama de bandas, o de los temas de simetrías en relación a tiempos de cálculo; acá surge un nuevo factor que es que las diferentes capas dejan de tener un único sitio de oxígeno equivalente al resto. Para demostrarlo se toma como ejemplo la [Figura 2.18](#), donde se muestran las diferentes posiciones posibles no-equivalentes entre sí para los átomos de oxígeno en la superficie. El efecto no solo se encuentra en la capa externa, la reconstrucción hace que las simetrías se pierdan para todo el sistema y por lo tanto la cantidad de sitios distintos en las capas inferiores también va a ser mayor. Aún así, como se viene mencionando hasta ahora, la superficie no tiene influencia sobre las propiedades del material *bulk*, por lo que se espera que las diferencias encontradas entre los diferentes sitios se reduzca al bajar la posición del defecto. De todas formas se va a hablar de esto mejor un poco más adelante cuando pasemos a discutir las propiedades y diagramas de bandas de los *slabs* con las vacancias en las primeras tres capas. Se muestra en la [Tabla 2.2](#) la energía total en eV de los sistemas relajados con las vacancias en los sitios mostrados en la [Figura 2.18](#).

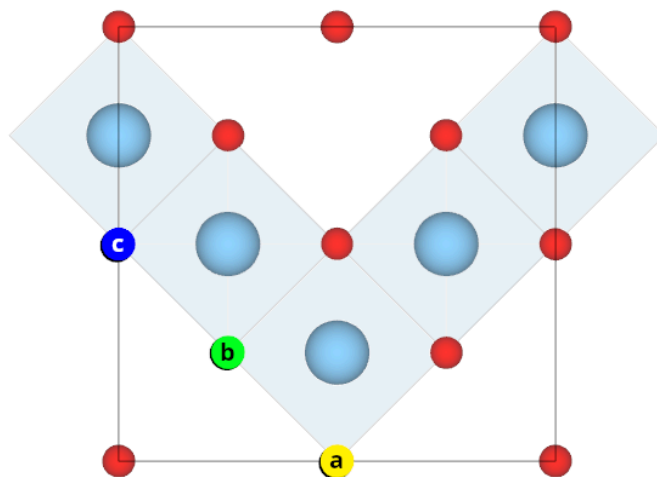


Figura 2.18: Terminación reconstruida de TiO_2 junto a los tres sitios posibles no-equivalentes para las vacancias

Tabla 2.2: Energía total de los sistemas con reconstrucción 2x2 relajados y con vacancia en los sitios a, b y c.

	Sitio A	Sitio B	Sitio C
Energía Total (eV)	-91551,55	-91550,15	-91550,88

Viendo los resultados de la [Tabla 2.2](#) podemos notar que la diferencia entre los resultados es pequeña en comparación con los valores absolutos de energía de cada uno (de todas formas las energías totales no son muy importantes ya que son dependientes de la cantidad de átomos, parámetros de convergencia, tamaño del sistema simulado, etc. lo más interesante es la diferencia). De estos tres sitios simulados podemos ver que el A es el más favorable porque es el que presenta menor energía—1,4 eV menos que el sitio B y 0,67 eV menos que el C.

Una vez elegida la posición donde se va a situar la vacancia pasamos a realizar los análisis que venimos haciendo para las otras terminaciones, empezando por los diagramas de bandas de los sistemas no-relajados sin y con vacancias ([Figura 2.19](#)). Al igual que en el capítulo anterior, cuando los *slabs* no se encuentran relajados los diagramas que presentan son muy complejos de entender y analizar. Lo único que se puede destacar es que cerca de la E_F (0 eV) vemos una banda pesada que cubre todo el recorrido, la cual probablemente se origine en orbitales d_{z^2} del átomo de Ti inferior a la vacancia—ya que vimos que esto mismo pasaba en las otras terminaciones.

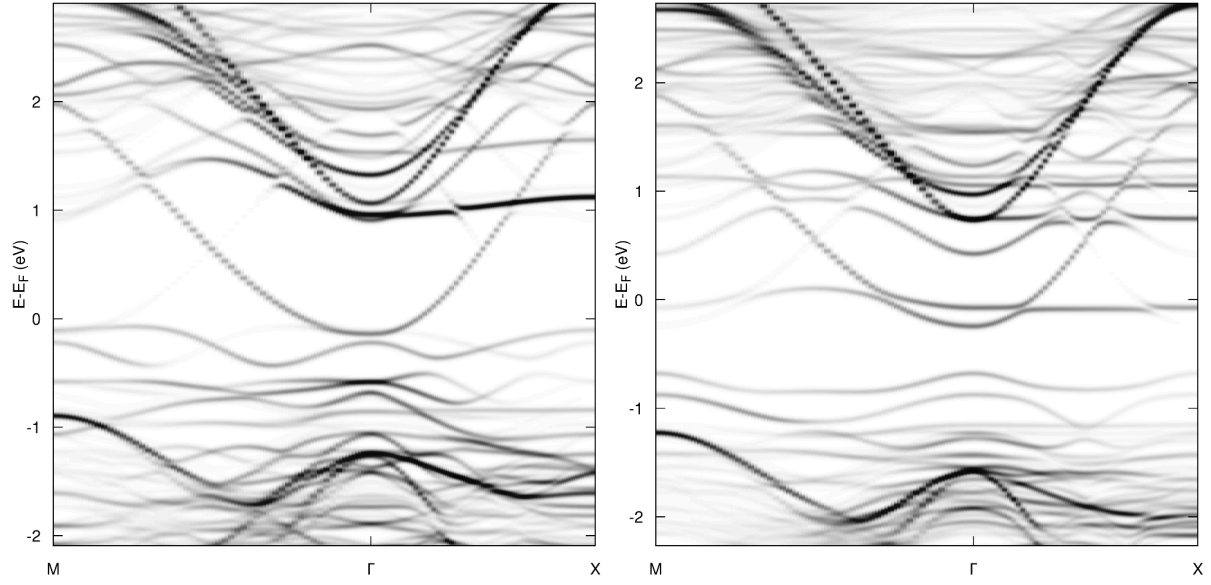


Figura 2.19: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie reconstruida no-relajada sin (izquierda) y con vacancias (derecha). Se consideró a $E_F = 0$.

Continuando con la comparación entre los sistemas relajados sin y con vacancias en la [Figura 2.20](#). Vemos que en ambos casos la relajación lleva a la formación de un *gap* de mayor tamaño, y a que se obtenga un diagrama de bandas más familiar. Un cambio que si notamos entre los diagramas es que en el caso con vacancia aparece una banda d_{xy} por encima de las d_{yz} (de alta masa efectiva en el camino Γ -X). También observamos que las d_{xz} y d_{yz} se acercan un poco en energía y que en ningún lado llegamos a tener a la banda d_{z^2} de la figura anterior.

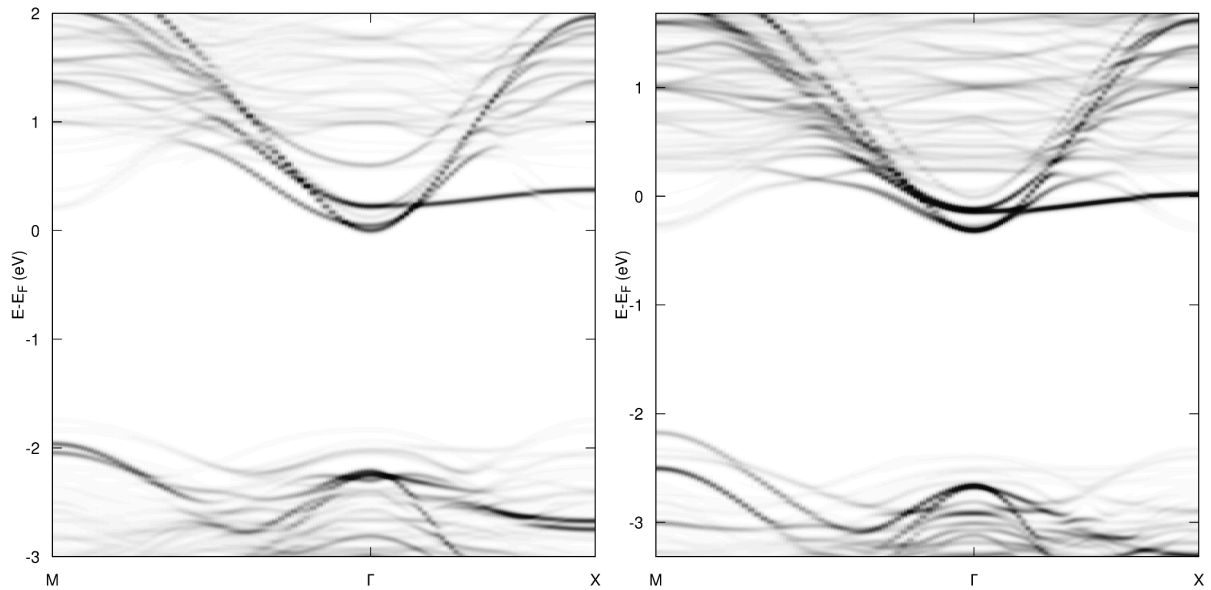


Figura 2.20: Diagramas de bandas desdoblados de la superficie reconstruida con vacancias sin relajar (izquierda) y relajada (derecha). Se consideró a $E_F = 0$.

Para terminar, vamos a mostrar los sistemas con vacancias en las primeras tres capas. Antes de esto, se aclara un poco cómo se llegó a las diferentes posiciones para las vacancias de las capas interiores: Una vez elegido el sitio para la vacancia en la superficie (o alguna otra capa), los sitios candidatos para la vacancia de la capa inferior se restringen ya que tienen que encontrarse próximos a la vacancia de la capa superior—si asumimos que los defectos llegan a la nueva capa mediante difusión. Acá la elección de los sitios distintos no solo se basa en la configuración de los átomos en el plano de la vacancia, sino que también hay que tener en cuenta los de las capas aledañas, dado que son estos los que rompen con las simetrías y hacen que no todos los sitios de O sean iguales. De esta forma llegamos a tres distintos sitios para la vacancia en la segunda capa y dos para la tercera donde, al igual que para la primera capa, la elección del sitio final fue realizada en base a la energía total de las diferentes configuraciones. Es importante aclarar que un análisis más exhaustivo hubiese elegido a la vacancia según la barrera energética que presentan los átomos de oxígeno cuando se mueven entre el sitio original y el destino, pero debido a cuestiones de tiempo se utilizó este criterio más sencillo.

Con esto en cuenta se pasa entonces a presentar los diagramas de bandas de los sistemas reconstruidos con las vacancias en las primeras tres capas [Figura 2.21](#). A simple vista no parece haber grandes cambios en estos cuando desplazamos la vacancia hacia el interior del material, pero aún así se ven pequeñas diferencias en el fondo de las bandas de conducción (donde encontramos las de apariencia d_{xy}). Para tener una mejor idea de lo que está llevando a la conducción en las reconstrucciones con defectos mostramos a continuación las densidades de carga totales de conducción para estas mismas tres configuraciones en la [Figura 2.22](#).

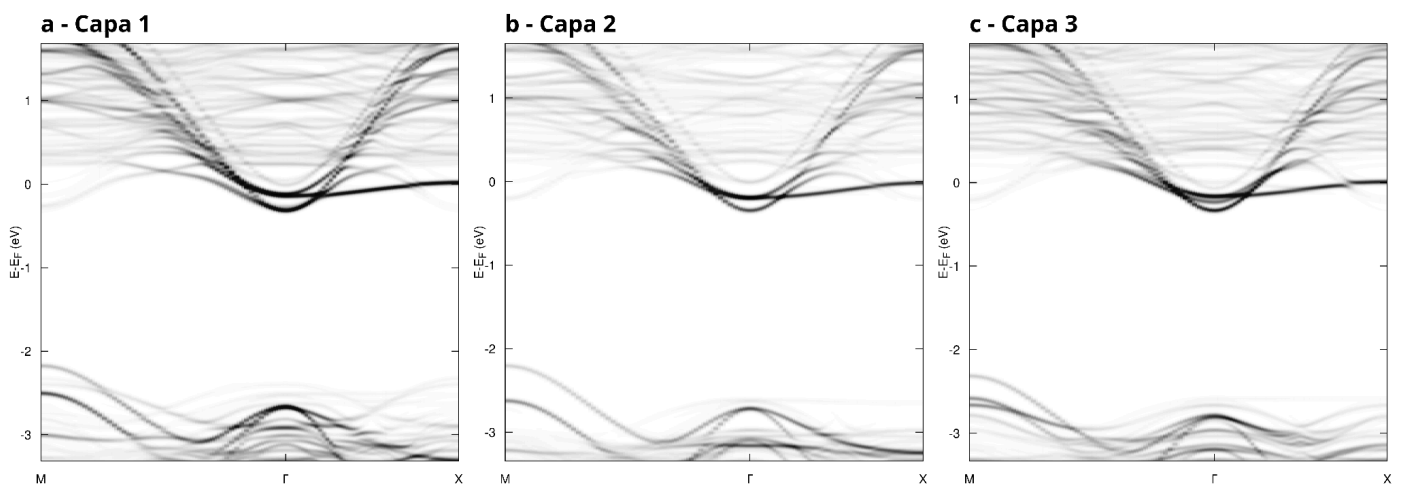


Figura 2.21: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas con terminación reconstruida relajados y con vacancia en la **a.** primera (TiO₂), **b.** segunda (TiO₂) y **c.** tercera (SrO) capa del sistema. Se toma como referencia a la $E_F = 0$.

Una cosa que notamos inmediatamente de la [Figura 2.22.a](#) es que nuevamente vemos los orbitales del tipo d_{z^2} en los Ti superficiales, tal y como en las terminaciones TiO_2 y SrO —en este último caso en los Ti de la capa más externa—pero con orientaciones más extrañas debido a la reconstrucción. Adicionalmente se puede observar que, salvando a la primera capa donde ocurre la reconstrucción, los orbitales de las capas de TiO_2 se comportan similares a los de la terminación SrO , donde la capa 1×1 más externa (nuevamente, ignorando la reconstrucción) presenta orbitales d_{xy} , mientras que el resto muestran una combinación de todos los t_{2g} . Esto último parece replicarse en las siguientes dos configuraciones ([Figuras 2.22.b](#) y [2.22.c](#)), por lo que estas superficies también puede llegar a ser una buena candidata para la conducción bidimensional—si es que todas las otras propiedades electrónicas son buenas.

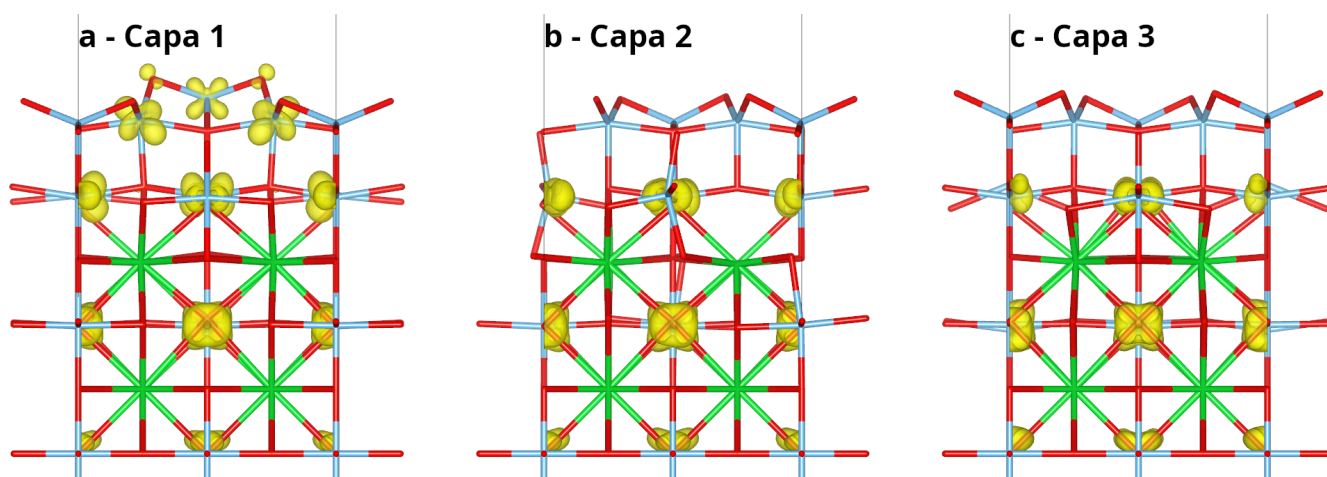


Figura 2.22: Densidades de carga de conducción combinadas para los sistemas terminados en TiO_2 con la vacancia en **a.** la primera capa **b.** la segunda capa **c.** la tercera capa.

Comparación con Bandas Experimentales de Bibliografía

Para terminar el capítulo vamos a comparar algunos de los resultados simulados con aquellos obtenidos experimentalmente mediante la técnica de ARPES, intentando demostrar que las explicaciones dadas para los fenómenos encontrados no solo sirven para entender los resultados de DFT, sino que también pueden ayudar a comprender qué es lo que está pasando en los materiales reales. Se muestran a continuación los diagramas de bandas obtenidos previamente para los tres sistemas relajados con la vacancia en la primera capa ([Figura 2.23](#)), pero enfocado más en la parte cercana a la E_F y con recorridos simétricos (ya que representan situaciones más parecidas a las mostradas en trabajos experimentales). Si bien en los casos reales las vacancias se van a encontrar distribuidas entre las diferentes capas del material en vez de localizadas en solo una, consideramos que la diferencia entre los diagramas de una misma terminación con los defectos en las distintas

capas son lo suficientemente pequeñas como para asumir que los cambios producidos por la distribución son pequeños comparados con los efectos de la composición superficial. También es importante entender que en el mundo real existen efectos que no fueron considerados en nuestras simulaciones, que pueden llevar a modificaciones en los resultados, tales como el hecho de que en realidad las superficies experimentales no son completamente planas, sino que pueden presentar terrazas producto del clivaje, que pueden traer consigo algunos efectos anómalos no considerados (como anisotropía en el confinamiento, modificación en la relajación en las proximidades a de las terrazas, efectos locales en los escalones, etc.).

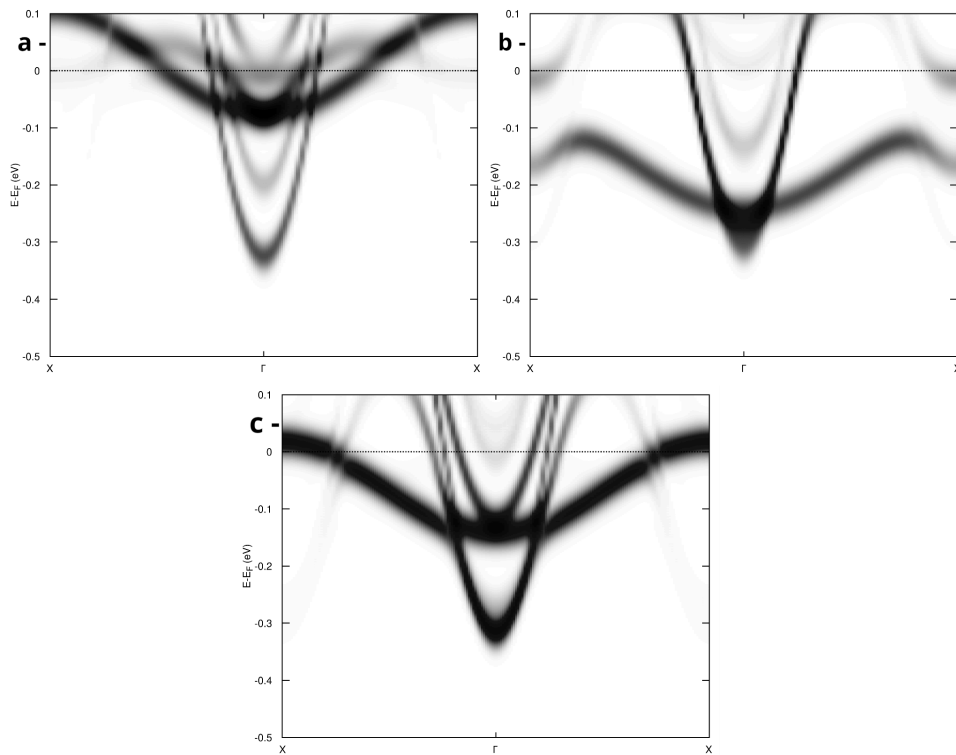


Figura 2.23: Diagramas de bandas desdoblados de los sistemas relajados con vacancias en la primera capa y terminación: **a.** SrO **b.** TiO₂ **c.** con reconstrucción 2x2. En todos los casos se marca el nivel de Fermi con una línea punteada.

Si bien muchas de las publicaciones que estudian al STO utilizan la superficie de TiO₂ como referencia (ya que es la más fácil de obtener de manera selectiva con un ataque químico), una gran cantidad de los trabajos que realizan experimentos de ARPES optan por obtener la superficie mediante el clivaje. Una ventaja que tiene realizar los ensayos con muestras conseguidas de esta forma es que el proceso se puede realizar dentro del mismo equipo, incluso con el material ya encontrándose en vacío (evitando posible contaminación externa); otro aspecto positivo de realizar el clivaje es que es una técnica mucho más

sencilla y cómoda (comparado con los métodos químicos al menos), por lo que uno tiende a usarla si los resultados obtenidos son equivalentes o mejores a las alternativas.

No todo son ventajas igualmente, uno de los problemas que trae el obtener la superficie mediante clivaje es que esta técnica introduce una gran cantidad de defectos dado que la muestra se obtiene mediante una fractura por un plano de clivaje, fuera de eso no tiene mucho control sobre cómo se propaga la fisura. Si bien esto no es necesariamente malo si permite obtener lo buscado, se puede considerar como un aspecto negativo cuando intentamos comprender al sistema debido a que el grado de complejidad de la superficie incrementa con la cantidad y tipo de defectos que se pueda encontrar ahí. Esto es importante de mencionar porque ya estuvimos viendo a lo largo de la tesis que pequeñas modificaciones pueden llevar a cambios notables en las propiedades electrónicas del material; si ahora pasamos a considerar defectos tales como los posibles *adatoms*/vacancias introducidas en el clivaje, o las terrazas producidas por un ángulo de corte no-plano, uno puede comprender que el sistema real es mucho más complejo y complicado de analizar. Otro problema relacionado es que, al no tener control sobre el clivaje en el material, tampoco puede elegirse la terminación presente—dado que en principio tanto la de TiO_2 como SrO son equiprobables. Todo esto hace que la comparación con nuestros resultados simulados sea más difícil, ya que nosotros consideramos la existencia de una capa externa limpia, plana y homogénea, mientras que en los resultados de la bibliografía vamos a ver combinaciones de terminaciones más efectos adicionales de defectos no estudiados. Pese a que existen algunos trabajos que utilizan otros métodos para la obtención de alguna superficie determinada previo al análisis de ARPES, en general los diagramas obtenidos en aquellos trabajos no presentan tanto detalle como los comentados anteriormente. Por último se aclara que no se encontraron publicaciones que trabajen con sistemas reconstruidos y que realicen este tipo de análisis—no descartamos la posibilidad de que alguna de las superficies obtenidas por clivaje presente una reconstrucción luego de algún tratamiento térmico, solo se aclara que no es algo buscado ni considerado en los trabajos vistos.

Los trabajos que utilizan una superficie obtenida mediante clivaje y que fueron tomados como referencia para la comparación son los [\[2.4\]](#) [\[2.5\]](#) [\[2.6\]](#) [\[2.7\]](#). Dentro de estos [\[2.7\]](#) destaca ya que aprovechan la falta de selección de la terminación en el método para estudiar y comparar a las propiedades de la superficie TiO_2 con la de SrO ([Figuras 2.24.a-c](#)). Una ventaja adicional de la metodología es que permite eliminar la posible varianza introducida a los resultados debido a la calidad del material o a las condiciones experimentales sin, en principio, introducir nuevas fuentes de errores frente a los otros trabajos del estilo. Cómo se adelantó un poco más arriba, un problema que si

introduce esta publicación es la presencia de una alta concentración de *adatoms* de Sr en la superficie de TiO_2 (acompañado de vacancias de Sr en la otra cara con terminación SrO). Estos átomos son importantes porque modifican mucho a las superficies de TiO_2 , ya que son cargas $2+$ adicionales, lo que va a ayudar a bajar aún más a los niveles superficiales y posiblemente favorezca un poco al confinamiento debido a que los electrones van a intentar moverse a esta zona; las cargas también pueden encontrarse atrayendo a los oxígenos de la capa de TiO_2 , aumentando la intensidad del *rumpling* y sus efectos (que vimos anteriormente que justamente no son muy críticos acá pero al aumentar la intensidad puede que se modifique el comportamiento). Por último, es importante considerar que las terminaciones de SrO van a tener los efectos opuestos—disminución del *rumpling*, menos cargas positivas cerca de la superficie, etc.—debido a la falta de átomos de Sr en aquella zona.

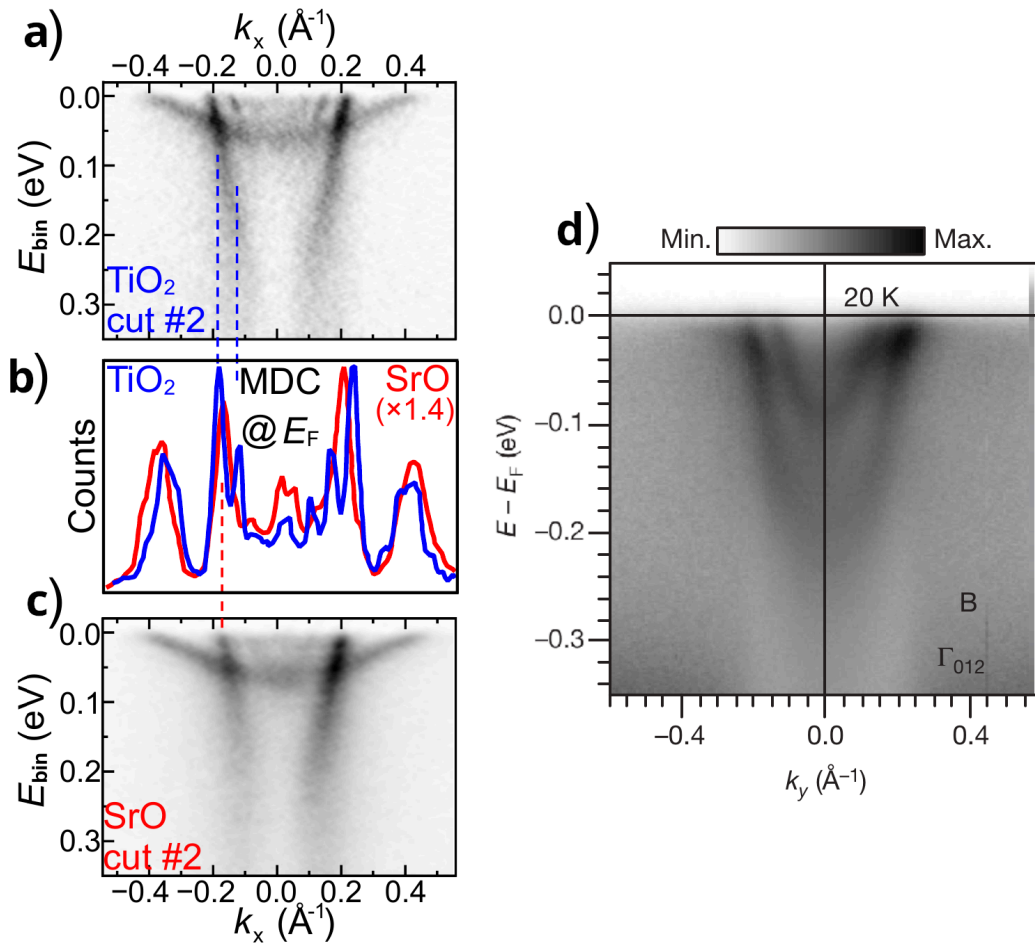


Figura 2.24: Resultados experimentales de superficies de STO obtenidas por clivaje. **a.** Resultados de ARPES para la terminación TiO_2 en la dirección k_x [2.7]. **c.** Lo mismo para la terminación SrO [2.7]. **b.** Curvas de distribución de momento correspondientes al nivel de Fermi en ambas terminaciones [2.7]. **d.** Resultados de ARPES en la dirección k_y [2.6], no especifican la terminación estudiada en el trabajo.

Pasando a la comparación, vemos que en el trabajo los autores encuentran que la terminación de TiO_2 muestra dos bandas livianas d_{xy} —claramente distinguibles entre sí—por debajo de la energía de Fermi, mientras que en la de SrO se ve una sola más difusa. Estos diagramas donde vemos una o más bandas livianas por debajo de alguna pesada (que no siempre se ven en los experimentos debido a *efectos de elementos de matriz* en ARPES) son típicos de la superficie del STO luego de la creación de vacancias de oxígeno. Volviendo a los resultados, notamos que lo que se encuentra es prácticamente lo contrario a lo mostrado hasta ahora, al menos respecto a la terminación TiO_2 frente a la de SrO ; vemos que en realidad es la primera la que parece ser más predispuesta a la conducción bidimensional. Ante esto igual hay que tener presente lo dicho anteriormente respecto a los *adatoms* y su influencia en ambas terminaciones, también es importante considerar que la conducción acá se da debido a la formación de vacancias de oxígeno en la superficie, lo que ya vimos anteriormente que no es la situación más favorable para la terminación con Sr. Por último hay que recordar que en la capa de SrO se creó una gran cantidad de vacancias de Sr producto del clivaje, lo que lleva a que tenga que crear una gran cantidad de vacancias de oxígeno para poder obtener un balance de cargas—que va a terminar consiguiendo que se llegue a una capa externa con un recubrimiento pobre. Esto no solo puede llevar a complicar la conducción allí—mediante la creación de trampas para los electrones en los defectos por ejemplo—sino que también lleva a un *rumpling* de menor intensidad, por lo que puede ser un motivo por el cual no se llegan a ver las dos bandas d_{xy} . Otra explicación posible es que, al tener la conducción más lejos de la superficie (ya que ocurre en la capa de TiO_2) y al ser ARPES una técnica superficial, es posible que las bandas de la segunda capa de TiO_2 no lleguen a registrarse debido a su baja intensidad en el diagrama final.

Una curiosidad de algunos de los diagramas de banda experimentales—no en todos se puede ver—es que no muestran a las d_{xz} y d_{yz} como degeneradas en Γ , sino que se ve a la banda pesada desacoplada de la liviana correspondiente. Esto nos está indicando que existe una pérdida de simetría que lleva a que los orbitales, originalmente degenerados, no sean equivalentes aquí. En general existen varias explicaciones para este comportamiento, como interacción spin-órbita o rotación de octaedros TiO_6^{8-} en la superficie, pero también existen otras posibles fuentes, tales como la reconstrucción o las propias terrazas producidas en el clivaje. Como ejemplo para un trabajo que encuentra este fenómeno tenemos el [\[2.6\]](#) ([Figura 2.24.d](#)), donde los autores mencionan que la banda liviana de mayor energía no es del tipo d_{xy} , sino que es una d_{yz} ; en esa misma publicación al mismo tiempo aclaran que realizaron un tratamiento térmico a altas temperaturas en una atmósfera sin oxígeno previo a las mediciones para crear las vacancias. Esta exposición a altas

temperaturas puede haber creado las condiciones necesarias en el material para permitir una reconstrucción superficial que rompa con la simetría de las bandas t_{2g} como vimos en el capítulo anterior para la terminación 2x2 (no necesariamente se tuvo que haber creado la misma que simulamos en el trabajo, solo se toma como ejemplo para demostrar los cambios posibles traídos por las reconstrucciones). Es importante considerar que de todas formas en el trabajo lo mencionan como una alternativa, pero aclaran que probablemente no sea el caso debido a que ellos no logran ver el doblado de bandas esperado para las reconstrucciones; aún así podemos ver en la [Figura 2.23](#) que el doblado puede aparecer muy lejos de Γ y con menor intensidad que las bandas livianas, por lo que es posible que el efecto simplemente no se haya podido ver en los experimentos. El trabajo anterior [\[2.7\]](#) realizó las mediciones sin ningún tipo de tratamiento térmico para inducir los defectos, por lo que es probable que esta sea la razón por la cual no se ve este fenómeno. También, si bien no se menciona en el trabajo, es importante aclarar que en la publicación [\[2.6\]](#) se realizó una limpieza a la superficie con Ar mediante *sputtering* previo a la medición, lo que probablemente haya removido gran parte de los *adatoms* previo a los experimentos (aunque esto no permitiría arreglar el problema de las vacancias de Sr de la terminación SrO). Sobre la posibilidad de que las terrazas sean las causantes de la separación, para confirmar esto sería necesario conocer de antemano la orientación de las terrazas y el espaciado medio entre los escalones antes de sacar conclusiones de su efecto, pero si por ejemplo estas se encuentran paralelas a las direcciones cristalinas [100] o [010] y a la vez el ancho de los escalones es de unos pocos nm, es posible que rompan parcialmente la degeneración entre las bandas t_{2g} .

Cerrando con el tema, si vamos a la bibliografía vemos que no existe mucho acuerdo sobre cuál de las terminaciones es la que permite la conducción, ni tampoco está del todo claro si una de las dos incluso se encuentra inhibiéndola. Existen algunos trabajos que aseguran que es necesario tener una superficie únicamente con TiO_2 para ver algún tipo de conducción bidimensional ya que dicen que las de SrO inhiben la formación de vacancias [\[2.8\]](#); al mismo tiempo otras publicaciones afirman que en realidad es al revés, que la superficie SrO es la única donde puede tenerse conducción [\[2.9\]](#) [\[2.10\]](#). Tomando en cuenta los resultados obtenidos y presentados hasta ahora—más el aspecto de las bandas de ARPES—nosotros apuntamos más a estar de acuerdo con el segundo grupo en el sentido de que lo que vimos hasta el momento sugieren que es la terminación SrO la que permite la formación de estados bidimensionales superficiales. Al mismo tiempo también notamos que, respecto a las vacancias de oxígeno, la de TiO_2 es la que se ve más beneficiada con su introducción, por lo que resulta complicado determinar qué es lo que realmente se está viendo y porque se está viendo.

Es importante considerar que en muchos de los casos donde se obtiene las superficies de SrO mediante selección por ataque químico más algún tratamiento térmico (en general recocidos a altas temperaturas), los autores que hablan de la necesidad de esta terminación lo hacen sin conocer certeramente lo que se encuentra en la superficie de lo que miden, sólo se suele mencionar la existencia de “superficies ricas en Sr”. Hay que notar que esto no implica que en la práctica se haya conseguido una superficie completa de SrO, sino que únicamente asegura se tiene un nivel elevado del elemento; algunos trabajos que estudiaron estas terminaciones con más detalle [\[2.11\]](#) [\[2.12\]](#) [\[2.13\]](#) encuentran, por ejemplo, que en muchos casos lo que en realidad se forma son *clusters* o islas de SrO, lo que aumenta el contenido de Sr, pero también deja muchas zonas de TiO₂ descubiertas en el resto del material. Es por lo tanto difícil de asegurar que los autores que afirman la utilidad del SrO en la superficie estén viendo lo que nosotros simulamos, ya que en la mayoría de los casos la composición superficial se confirma mediante un análisis de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), que solo da información del peso espectral de cada elemento pero no da información sobre la estructura o disposición.

Conclusión

En este capítulo pudimos estudiar cómo responden nuestros sistemas a la presencia de una vacancia, enfocándonos principalmente en encontrar cómo se modifican las propiedades electrónicas y la distribución de los electrones de conducción. Notamos que en general los cambios observados no son muy extremos—en especial considerando las altas concentraciones superficiales de vacancias que implica tener un defecto cada cuatro celdas—la estructura básica observada anteriormente para las simulaciones sin defectos se sigue manteniendo, pero con algunas leves modificaciones que en algunos casos nos benefician (TiO₂) y en otros son más bien perjudiciales (SrO).

Respecto a la comparación con los resultados experimentales, vemos que las bandas obtenidas por simulación son buenas representaciones de lo visto—si es que lo que se está midiendo realmente son terminaciones de SrO o alguna superficie más compleja que presenta características similares. Vimos también que la terminación TiO₂ simple difícilmente sea la observada experimentalmente ya que en ningún caso logramos una separación suficiente de las bandas d_{xy} superficiales del resto de las t_{2g} como para que pueda ocurrir la conducción bidimensional localizada.

Referencias

- [2.1] —Zhuang, H. L., Ganesh, P., Cooper, V. R., Xu, H., & Kent, P. R. C. (2014). Understanding the interactions between oxygen vacancies at SrTiO₃ (001) surfaces. *Physical Review B*, 90(6), 064106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.064106>
- [2.2] —Janotti, A., Varley, J. B., Choi, M., & Van de Walle, C. G. (2014). Vacancies and small polarons in SrTiO₃. *Physical Review B*, 90(8), 085202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085202>
- [2.3] —Ricci, D., Bano, G., Pacchioni, G., & Illas, F. (2003). Electronic structure of a neutral oxygen vacancy in SrTiO₃. *Physical Review B*, 68(22), 224105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224105>
- [2.4] —Meevasana, W., King, P. D. C., He, R. H., Mo, S.-K., Hashimoto, M., Tamai, A., Songsiriritthigul, P., Baumberger, F., & Shen, Z.-X. (2011). Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface. *Nature Materials*, 10(2), 114–118. <https://doi.org/10.1038/nmat2943>
- [2.5] —Walker, S. M., Bruno, F. Y., Wang, Z., de la Torre, A., Riccò, S., Tamai, A., Kim, T. K., Hoesch, M., Shi, M., Bahramy, M. S., King, P. D. C., & Baumberger, F. (2015). Carrier-Density Control of the SrTiO₃ (001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 27(26), 3894–3899. <https://doi.org/10.1002/adma.201501556>
- [2.6] —Santander-Syro, A. F., Copie, O., Kondo, T., Fortuna, F., Pailhès, S., Weht, R., Qiu, X. G., Bertran, F., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Herranz, G., Bibes, M., Reyren, N., Apertet, Y., Lecœur, P., Barthélémy, A., & Rozenberg, M. J. (2011). Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃. *Nature*, 469(7329), 189–193. <https://doi.org/10.1038/nature09720>
- [2.7] —Sokolović, I., Guedes, E. B., Waas, T. P. van, Poncé, S., Polley, C., Schmid, M., Diebold, U., Radović, M., Setvín, M., & Dil, J. H. (2024). Duality and degeneracy lifting in two-dimensional electron liquids on SrTiO₃ (001) (No. arXiv:2405.18946; Version 3). arXiv. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2405.18946>
- [2.8] —Hensling, F. V. E., Heisig, T., Raab, N., Baeumer, C., & Dittmann, R. (2018). Tailoring the switching performance of resistive switching SrTiO₃ devices by SrO interface engineering. *Solid State Ionics*, 325, 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.09.003>
- [2.9] —Guedes, E. B., Muff, S., Brito, W. H., Caputo, M., Li, H., Plumb, N. C., Dil, J. H., & Radović, M. (2021). Universal Structural Influence on the 2D Electron Gas at SrTiO₃ Surfaces. *Advanced Science*, 8(22), 2100602. <https://doi.org/10.1002/advs.202100602>

- [2.10] –Rebec, S. N., Jia, T., Sohail, H. M., Hashimoto, M., Lu, D., Shen, Z.-X., & Moore, R. G. (2019). Dichotomy of the photo-induced 2-dimensional electron gas on SrTiO₃ surface terminations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(34), 16687–16691. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821937116>
- [2.11] –Hensling, F. V. E., Baeumer, C., Rose, M.-A., Gunkel, F., & Dittmann, R. (2020). SrTiO₃ termination control: A method to tailor the oxygen exchange kinetics. *Materials Research Letters*, 8(1), 31–40. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1682705>
- [2.12] –Pancotti, A., Barrett, N., Zagonel, L. F., & Vanacore, G. M. (2009). Multiple scattering x-ray photoelectron diffraction study of the SrTiO₃ (100) surface. *Journal of Applied Physics*, 106(3), 034104. <https://doi.org/10.1063/1.3183938>
- [2.13] –Szot, K., Speier, W., Breuer, U., Meyer, R., Szade, J., & Waser, R. (2000). Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO₃ at elevated temperatures. *Surface Science*, 460(1), 112–128. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00522-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00522-7)

Capítulo III: Nudged Elastic Band (NEB)

Para finalizar el estudio de las superficies pasamos a enfocarnos en la difusión en el STO. Con esto buscamos ver cómo se ordenan las vacancias, para así tener alguna idea sobre la posible estabilidad de los diferentes sistemas conductores asistidos por defectos. Para lograrlo se utilizó el módulo de NEB incluido en el QE y se simuló tanto la difusión de vacancias desde la capa más externa hacia el *bulk*, como la propia difusión de estos en la superficie—así también tenemos una idea del reordenamiento de los defectos cuando se encuentran en presencia de otros por ejemplo. Antes de realizar las simulaciones es necesario comprender cómo se comporta la energía de formación de vacancias en las diferentes configuraciones vistas en el capítulo anterior, ya que, cómo se verá más adelante, la información obtenida acá nos va a servir cuando pasemos a los cálculos de NEB.

Difusión de Vacancias y Energía de Formación

Como se dijo recién, antes de pasar a mostrar los resultados de difusión se presentarán los valores de energías de formación de vacancias para los defectos en las primeras tres capas, y en las tres terminaciones en la [Tabla 3.1](#)—se incluye también el valor de la energía de formación (E_f) de vacancias en el *bulk* del material, obtenido mediante la simulación de un sistema de 2x2x2 como referencia. Los valores de E_f fueron calculados utilizando la siguiente ecuación:

$$E_f = \frac{1}{2} \left(E_v + E_{O_2} - E_s \right) \quad (3.1)$$

donde E_v es la energía del sistema con vacancias relajado, E_s es la energía del material libre de defectos y relajado (misma terminación), y E_{O_2} es la energía de la molécula de oxígeno obtenida con los mismos pseudopotenciales y parámetros de convergencia que los utilizados para los cálculos de relajación. El valor se encuentra dividido por dos ya que, como se mencionó anteriormente, nuestro sistema es simétrico y por lo tanto presenta vacancias en ambas superficies.

Tabla 3.1: Energía de formación de vacancia para las diferentes terminaciones con defectos en las primeras tres capas (incluyendo además el valor obtenido para esta misma energía en el *bulk*). Se colorearon las celdas de las capas donde hay átomos de Sr con verde y azul para las que tienen Ti.

Terminación	Energía de Formación de Vacancia (eV)		
	Primera Capa	Segunda Capa	Tercera Capa
SrO	5,59	6,17	5,65
TiO₂	4,97	5,88	5,81
Reconstrucción 2x2	5,29	4,85	5,30
Bulk	6,08		

En la [Tabla 3.1](#) se puede ver como la capa externa—en los sistemas 1x1 al menos—resulta el sitio de menor energía para las vacancias. Este resultado dentro de todo es bastante razonable, ya que la superficie suele ser una zona poco favorable debido a factores tales como la menor cantidad de enlaces de los átomos completos, o la abrupta pérdida de continuidad en el material; esto hace que la formación de todo tipo de defectos—como las vacancias en nuestro caso—sea más sencilla que en otras partes del material, donde uno tiende a encontrar un mayor coordinación y grado de orden. Siguiendo el camino del defecto hacia el interior, vemos que cuando se encuentra en la segunda capa la energía de formación aumenta, en particular en TiO₂ donde se ve un incremento de casi 0,90 eV. Por último, notamos que ya para la tercera capa la energía vuelve a bajar un poco—acá la mayor caída se da en la superficie de SrO donde el nuevo sitio tiene una energía que es 0,52 eV menor a la configuración previa. Junto a los resultados anteriores también se muestra el valor de la energía de formación de vacancias para el *bulk*, donde el defecto se encuentra ya lo suficientemente lejos de la discontinuidad como para que sus efectos no puedan estar afectando. Este valor de *bulk* es al que uno espera que tiendan todos los sistemas sin importar cual terminación presenten, ya que a cierto punto deja de ser relevante para el defecto la composición de dicha capa y lo único que le va a importar es su entorno directo. Si ahora vemos lo que pasa en la superficie de las terminaciones 1x1 vemos que la de estroncio presenta una energía de formación de vacancias relativamente mayor a la de titanio, cosa que va a ser tratada con más detalle en la siguiente sección.

Podemos ver que existen ciertos paralelismos entre los resultados recién mostrados y los obtenidos en el primer capítulo cuando se analizó el *rumpling* en las superficies sin defectos. Con esto nos referimos a que en ambos casos los efectos parecen ser universales e independientes de las particularidades de las diferentes terminaciones 1x1: Donde antes veíamos que la superficie movía a los cationes hacia el interior, dando lugar a una versión

alternada y de menor intensidad del mismo efecto en las capas internas—independientemente de la composición química de la capa más externa—acá vemos nuevamente una suerte de efecto oscilante para la energía de formación de defectos sin importar la terminación. Al igual que para el *rumpling* en las superficies libres de defectos puntuales, la terminación 2x2 no conserva las tendencias observadas en las 1x1. Acá notamos que la región reconstruida no es la zona más estable para las vacancias, sino que estas, en cambio, prefieren encontrarse en la segunda capa del sistema; es decir la primera capa 1x1 de TiO₂ (ya que es la capa inferior a la reconstrucción). Para la tercera capa se vuelve a notar un leve aumento de energía, mostrando que las tendencias seguidas por esta terminación son completamente opuestas a los resultados previos. Por último vemos que las energías de formación se encuentran muy por debajo de las anteriores y de las de *bulk*, cosa que contrasta con lo visto hasta el momento, donde observamos que las energías parecían oscilar alrededor de esta última, con una amplitud cada vez menor a medida que se entraba al material.

Una cosa que no fue aclarada hasta el momento, pero que es importante tener en cuenta a la hora de analizar los resultados y sacar conclusiones, es que los resultados de los cálculos de DFT dependen del tamaño de la celda simulada. Si bien el *slab* utilizado durante el transcurso de la tesis fue creado con la intención de disminuir interacciones de átomos y vacancias con sus copias virtuales periódicas, esto no es siempre posible dado que uno trabaja con limitaciones de memoria y de tiempo de cálculo—que nos obligan a conformarnos con simulaciones de menor tamaño. Relacionado a esto, existen otros trabajos (como por ejemplo [\[3.1\]](#)) que muestran la variación de los valores de energía de formación de vacancias con las dimensiones del *slab* simulado; notamos acá que, si bien los valores absolutos claramente dependen del tamaño de la celda trabajada—y de los parámetros de convergencia, pseudopotencial, etc.—en general las tendencias encontradas se mantienen a través de las diferentes configuraciones. Esto demuestra que el efecto trasciende un poco a las restricciones, y que, si bien quizás no tiene mucho sentido comparar los valores con los encontrados experimentalmente, al menos sirven como una primera guía que nos deja corroborar y explicar lo hallado.

Una vez terminado con esto podemos finalmente pasar a discutir la difusión de vacancias desde la superficie hacia el *bulk* del material. Una dificultad que traen estas simulaciones son los largos tiempos necesarios para obtener la convergencia (en general de varios meses hasta finalizarlos). Esto se debe a que durante los cálculos nos encontramos optimizando la posición de todos los átomos del *slab* en cada una de las configuraciones intermedias del camino de difusión estudiado, y esto se tiene que hacer una gran cantidad de veces, ya que es necesario optimizar el recorrido de la vacancia para

hallar el camino que presente la mínima barrera energética. Para simplificar esto, y no tener que empezar los cálculos desde cero—con los *slabs* con la configuración de *bulk*—se utilizaron los sistemas relajados con vacancias obtenidos en la sección anterior como estados iniciales y/o finales de los diferentes caminos de difusión, lo que nos permitió mantenerlos fijos durante los cálculos; esto no solo hace que dos de las imágenes del camino no tengan que ser relajadas, sino que a su vez disminuye los pasos necesarios para obtener el camino final dado que ahora partimos de una interpolación inicial cuyos extremos ya sabemos que son los correctos. Los cálculos también fueron realizados inicialmente con una menor cantidad de imágenes intermedias, y recién se aumentó al número deseado—de nueve en general—cuando el error del camino era lo suficientemente pequeño como para poder continuar. De esta forma buscamos evitar perder demasiado tiempo en la primera parte de las simulaciones, donde el camino de difusión estimado sigue siendo una mala aproximación; una vez que se consigue un error lo suficientemente pequeño para el recorrido se aumenta la cantidad de imágenes para obtener una mayor resolución final.

Con todo esto en mente se procedió a hacer las simulaciones de NEB utilizando el Quantum Espresso con el objetivo de obtener los caminos de mínima energía y las barreras de difusión de los sistemas terminados en SrO, TiO₂ y en el que presenta la reconstrucción 2x2, estudiando la difusión de vacancias de oxígeno entre la primera y segunda capa, y entre la segunda y tercer capa.

Mostramos finalmente los resultados de las simulaciones de NEB en la [Figura 3.1](#) (cuyos valores fueron normalizados utilizando la [Ecuación 3.1](#))—se incluye también la [Tabla 3.2](#) con los valores de las barreras de activación para una lectura más sencilla de los datos. Para tener una referencia con la cual comparar a las barreras, se menciona que la energía de activación para la difusión de vacancias de oxígeno en el *bulk* del sistema—encontrada también mediante simulación NEB en una celda 2x2x2 y utilizando los mismos parámetros de convergencia que en los *slabs* de mayor tamaño—es de aproximadamente 0,7 eV (similar a la encontrada en otros trabajos [\[3.2\]](#)). Si nos encontráramos simulando celdas de mayor tamaño en z esperaríamos que las barreras energéticas de las capas más internas pasaran a ser cada vez más simétricas (presentando barreras similares en ambos sentidos de la difusión) a medida que la difusión ocurra entre estas capas, y que, a la vez, su energía tienda al valor de referencia del *bulk*.

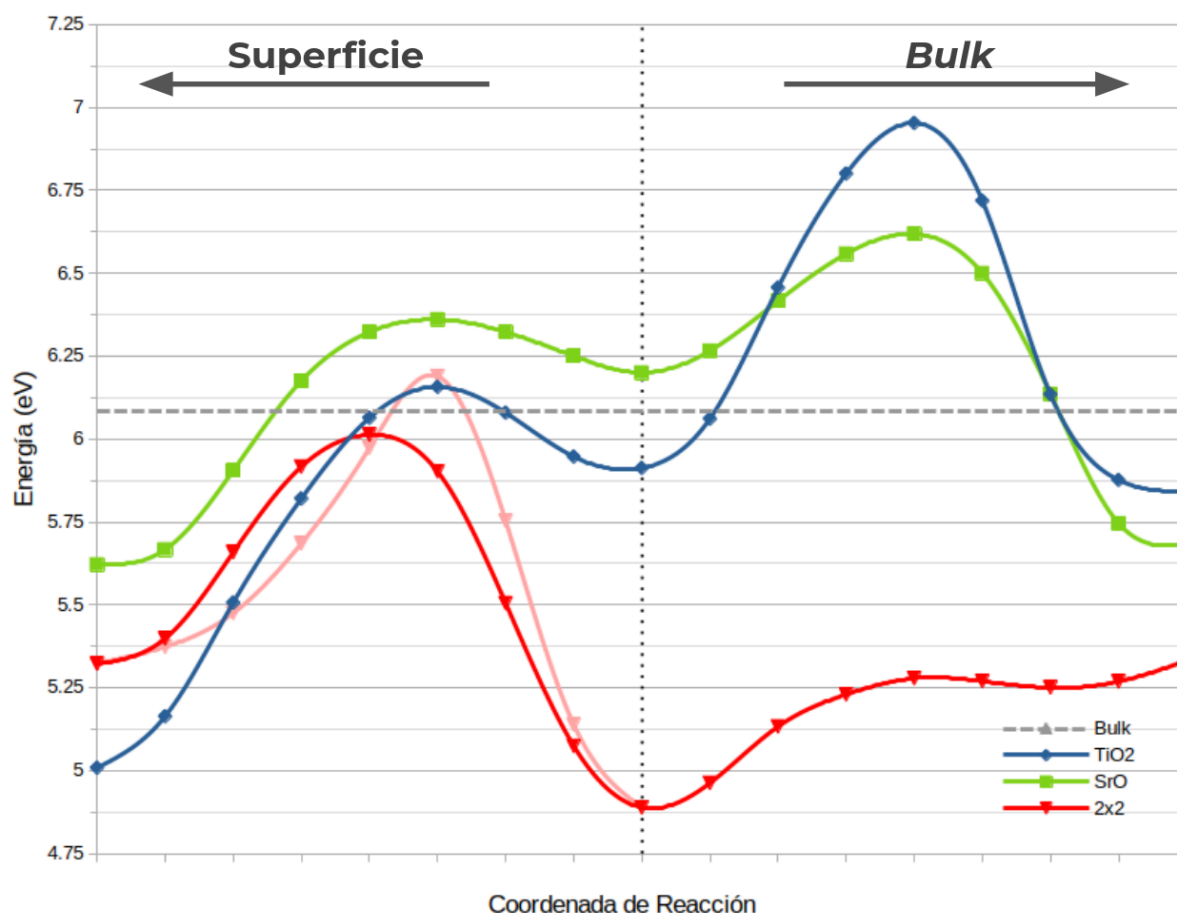


Figura 3.1: Resultados de NEB normalizados con la [Ecuación 3.1](#) para las tres terminaciones estudiadas. Se incluye el valor de la energía de formación de vacancias para el *bulk* como una línea punteada horizontal. El lado izquierdo representa la superficie, la línea punteada vertical la segunda capa y el lado derecho la tercera capa, el resto son las imágenes intermedias del camino.

Tabla 3.2: Barreras de activación para la difusión de vacancia entre las primeras tres capas de los sistemas con las tres terminaciones estudiadas. El color de fondo de las celdas indica el tipo de capa de origen para el defecto: Verde para SrO y Azul para TiO₂.

Terminación	Barrera (eV)			
	1→2	2→1	2→3	3→2
TiO ₂	1,15	0,24	1,04	1,11
SrO	0,74	0,16	0,42	0,93
2x2	0,69	1,12	0,44	0,00

Empezando por la difusión en el sistema terminado con TiO₂, podemos ver que las energías de activación para la difusión hacia el *bulk* son mucho mayores a las del sentido contrario, notando que para pasar de la superficie a la tercer capa tengo que superar primero una barrera de 1,15 eV y luego otra de 1,04 eV, mientras que si quiero tomar el

camino contrario tengo una primera barrera más alta de 1,11 eV, pero a esta le sigue una de sólo 0,24 eV. La asimetría hallada para la difusión podría estar indicando que existe una suerte de confinamiento de defectos aquí—cosa que previamente vimos que era beneficioso en la terminación TiO_2 , ya que notamos una disminución en la energía de las bandas superficiales cuando se tenía a los defectos en esta región, lo que posiblemente facilite la formación del 2DEG. Esta retención de defectos, si bien puede llegar a ser positiva dado que parece poder permitir la conducción bidimensional, también hace que el gas de electrones no llegue a ser muy estable; esto se debe a que, si uno retira al material del vacío y lo expone a una atmósfera con oxígeno, al encontrarse todas las vacancias cerca de la superficie estas podrán ser fácilmente reemplazadas por átomos de oxígeno [3.3]—dado que, si bien las energías de formación de vacancias son menores que en la terminación SrO , estas siguen siendo muy altas, por lo que el sistema buscará evitar concentrar defectos allí—haciendo que también se pierda la conductividad electrónica localizada. La falta de estabilidad, como se mencionó en la introducción, es algo que se observa experimentalmente y es una de las barreras que tiene que superar el STO para poder hacerlo útil tecnológicamente.

En el sistema terminado en SrO podemos ver que las barreras tienden a ser menores, pero las energías de formación son mayores—lo que se puede ver fácilmente ya que su curva de difusión se encuentra mayormente sobre la de TiO_2 . En este caso la migración hacia el *bulk* requiere primero superar una barrera de 0,74 eV y luego otra de 0,42 eV, energías que se encuentran por debajo de las correspondientes del TiO_2 en ambos casos. Para el camino contrario las vacancias se encuentran con barreras de 0,93 eV y 0,16 eV, cuya suma es levemente menor a las del camino de ida. Nuevamente vemos un posible efecto de confinamiento debido a la asimetría de las barreras, pero al ser menores que en la terminación anterior, también lo será el efecto. Lo que tal vez pueda llegar a verse acá es una distribución un poco más homogénea de vacancias en el material, notando un gradiente más suave en el perfil de concentración de estas—aunque en realidad también se van a tener menores concentraciones aquí en general producto de la mayor energía de formación. El aspecto positivo de esto es que, como vimos, las vacancias próximas a la superficie acá no son deseadas, ya que reducen los efectos positivos del *rumpling* y eliminan el confinamiento bidimensional de los electrones, por lo que tener a los defectos repartidos dentro del material—donde su única función sea la de dopar al STO con electrones—es algo positivo en este caso. Por último, la distribución más homogénea de defectos puede hacer que, posiblemente, la terminación SrO sea marginalmente menos susceptible a la pérdida de conducción al exponerse a una atmósfera con oxígeno, ya que no se encuentran todas las vacancias en el mismo lugar.

Podemos ver que los paralelismos encontrados entre las dos superficies no solo se limitan a las energías de formación de los defectos, sino que también existe un comportamiento similar respecto a la forma de las barreras energéticas, quienes posiblemente sean parcialmente responsables del confinamiento de defectos.

Por último, hablando ahora de la terminación 2x2, notamos un comportamiento completamente diferente a los sistemas anteriores. No solo vemos cambios en la forma de la curva de energía, sino que, a modo de ejemplo, se incluye también para el primer camino dos diferentes recorridos posibles (marcados con diferentes tonalidades de rojo) para resaltar nuevamente la complejidad de esta terminación, donde, aún compartiendo origen y destino, existen diferentes recorridos posibles que puede tomar la vacancia, cada uno con barreras de activación diferente. Si intentamos comprender a la reconstrucción como una alternativa a las 1x1 vemos que no llegamos a ningún lado, las diferencias son muy grandes; si en cambio la pensamos como una terminación 1x1 que presenta un recubrimiento superficial podemos hacer un análisis más interesante. El motivo para este recae en que notamos un comportamiento familiar entre la segunda y tercera capa si ignoramos a la más externa: La segunda capa es de baja energía, presenta una barrera moderada para mover al defecto hacia la tercera capa, la cual, si bien es una zona de mayor energía, no muestra barrera alguna para llevarlo de nuevo a la capa anterior. Podemos ver que esto es similar a lo observado en las terminaciones de SrO y TiO₂ entre la primera y segunda capa, pero acá se encuentra desfasado por la reconstrucción superficial. Un dato aparte es que solo uno de los dos mínimos de energía del recorrido “2^{da} capa - 3^{ra} capa” parece encontrarse en los sitios calculados en el capítulo anterior (el de la segunda), vemos que el otro está en una posición intermedia (cercana a la tercera capa), con una configuración distinta a las halladas durante las relajaciones previamente.

Como se adelantó previamente, los resultados de las simulaciones dependen de las dimensiones del *slab*. Es importante tener en cuenta que la coordenada *z* no es la única que importa acá, sino que el tamaño que tenga la simulación en el plano también es crítico, ya que determina la concentración de defectos superficiales—y la interacción entre defectos afecta tanto a las energías de formación como a las barreras de activación en la difusión. El problema que encontramos cuando se intenta trabajar con celdas de mayor tamaño es que trae consigo requerimientos computacionales mayores, en especial porque crecer al *slab* en el plano conlleva un crecimiento cuadrático en la cantidad de átomos, mientras que si solo se aumenta la cantidad de capas el crecimiento es lineal. Trabajar con simulaciones de mayor tamaño no solo ayuda disminuyendo la interacción de vacancias durante la difusión o los valores de las energías, sino que también nos permite simular cosas que no podíamos en los de menores dimensiones. Por ejemplo, viendo que las vacancias presentan barreras

muy altas en general para moverse hacia el *bulk* (más de 1 eV) se puede llegar a pensar que quizás el movimiento que estas pueden tener en alguna otra de las direcciones puede ser más sencillo; este tipo de cálculos son los que vamos a hacer en la siguiente y última sección del capítulo.

Difusión en Presencia de Otras Vacancias

En esta última parte del trabajo se van a discutir los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas sobre la celda de STO de mayor tamaño, donde pasamos de superficies cuyas dimensiones en el plano eran el doble a las de la celda unidad, 2x2, a una 4x4, es decir, cuatro veces las dimensiones en x e y — $15,572 \times 15,572 \text{ \AA}^2$. El nuevo *slab* sigue manteniendo la orientación (001) que se viene estudiando hasta el momento y las mismas terminaciones (salvo la reconstruida, que no se llegó a simular). Un cambio que se tuvo que hacer al nuevo modelo fue disminuir su cantidad de capas en la dirección z , pasando de tener las 11 capas de los sistemas anteriores, a únicamente 5. Para intentar compensar, la simulación del comportamiento del *bulk* se hizo fijando únicamente a la capa central (en vez de las tres internas como se venía haciendo), de esta forma se pudo tener al menos 4 de las capas de átomos con la posibilidad de desplazarse para reducir su energía durante las relajaciones. Aún incluyendo esta reducción del tamaño en z del *slab*, el aumento de la cantidad de celdas en el plano hace que estemos pasando de trabajar con simulaciones de “solamente” 108 (SrO) y 112 (TiO₂) átomos, a simular superficies con 192 (SrO) y 208 (TiO₂) átomos, es decir, casi que duplicamos su cantidad. Si bien este incremento tal vez no parezca tan grande, hay que considerar que los recursos utilizados por DFT para realizar una simulación no incrementan linealmente con la cantidad de átomos o electrones, sino que depende de N_e^3 (el cubo de la cantidad de electrones), por lo que estos cálculos suponen tiempos mucho más largos y más memoria utilizada (la cual de por sí es un recurso escaso). Un aspecto “positivo” de aumentar el tamaño del sistema en el plano es que, al estar usando un *slab* cuyo tamaño en x e y es el doble que el de los 2x2, si queremos obtener el mismo nivel de convergencia establecido previamente podemos disminuir la resolución de la grilla del espacio recíproco donde se realizarán los cálculos autoconsistentes, ya que, al reducir el volumen del espacio recíproco producto de aumentar las dimensiones reales de la celda, varios de los puntos de la grilla original serán “absorbidos” por otros de una menos densa; con esto en cuenta, pudimos realizar los cálculos deseados manteniendo los mismos parámetros de convergencia que en los sistemas anteriores. En otro caso, si solo aumentamos la cantidad de átomos (agregando más capas en la dirección z por ejemplo), o si inicialmente ya nos encontráramos en el límite de memoria haciendo cálculos en Γ en el caso de menor tamaño, tendríamos que

recurrir a modificar las energías de corte u otros parámetros de convergencia para poder aumentar el tamaño, lo que nos daría resultados que no tendrían la misma precisión que la obtenida para los cálculos anteriores.

Utilizar celdas de mayor tamaño tiene la ventaja de permitirnos ver no solo lo que pasa a menores concentraciones de vacancias, sino que incluso podemos simular la interacción entre los diferentes defectos cuando se encuentran próximos entre ellos, y cómo la energía de ésta varía con la distancia y posición. Para tener como referencia, se encontró un trabajo [3.4] que estudió justamente la interacción de los pares de defectos en el STO mediante simulación, aunque en ese caso se utilizó el formalismo DFT+U; los resultados que obtengamos nos van a servir para ver, no solo si lo encontrado es similar a lo visto por otros autores, sino que también nos permitirá entender cómo la inclusión de la corrección afecta al sistema—asumiendo que la diferencia se debe a esto y no a los parámetros de convergencia o al pseudopotencial utilizado. De todas formas el análisis realizado acá va a ir más allá del realizado en ese trabajo, ya que nosotros estudiamos la difusión de una de las vacancias del par—dejando fija a la otra—y vamos a compararlo con los resultados de difusión superficial para una vacancia simple. Esto también fue hecho para la difusión de vacancias hacia la segunda capa del material en dirección *bulk* con el objetivo de ver como la segunda vacancia altera los resultados del defecto aislado—aunque hay que tener en cuenta cuando veamos los resultados que no van a ser muy comparables con los de la sección anterior dado que el tamaño en *z* acá es mucho más limitado, por lo que la relajación atómica cuando se tenga al defecto en la segunda capa va a estar lejos de ser perfecta.

Empezando finalmente con los resultados, lo primero que se hizo fue ver cómo varía la interacción entre las vacancias superficiales con la distancia y dirección a la que se encuentran entre sí. Para nombrar a las diferentes configuraciones de divacancias se utilizó la misma nomenclatura que en [3.4], la cual se muestra en la Figura 3.2 para las dos terminaciones; vemos que el orden de los sitios está relacionado con la distancia entre la segunda vacancia y la primera (denominada sitio 0). La cantidad de casos estudiados se encuentra limitada por la menor densidad de lugares posibles para los defectos en la superficie de SrO, ya que no pueden hallarse mucho más lejos entre sí debido a que la repetición espacial de la celda simulada hace que se llegue un punto donde, si sigo alejando a las vacancias del par, estas pasarán a encontrarse nuevamente más cerca. En TiO₂ el problema no existe debido a que esta terminación presenta una mayor densidad de oxígenos, pero dado que se quiere hacer una comparación directa entre ambas superficies (y con el trabajo mencionado), se optó por limitarnos únicamente a esos cinco sitios.

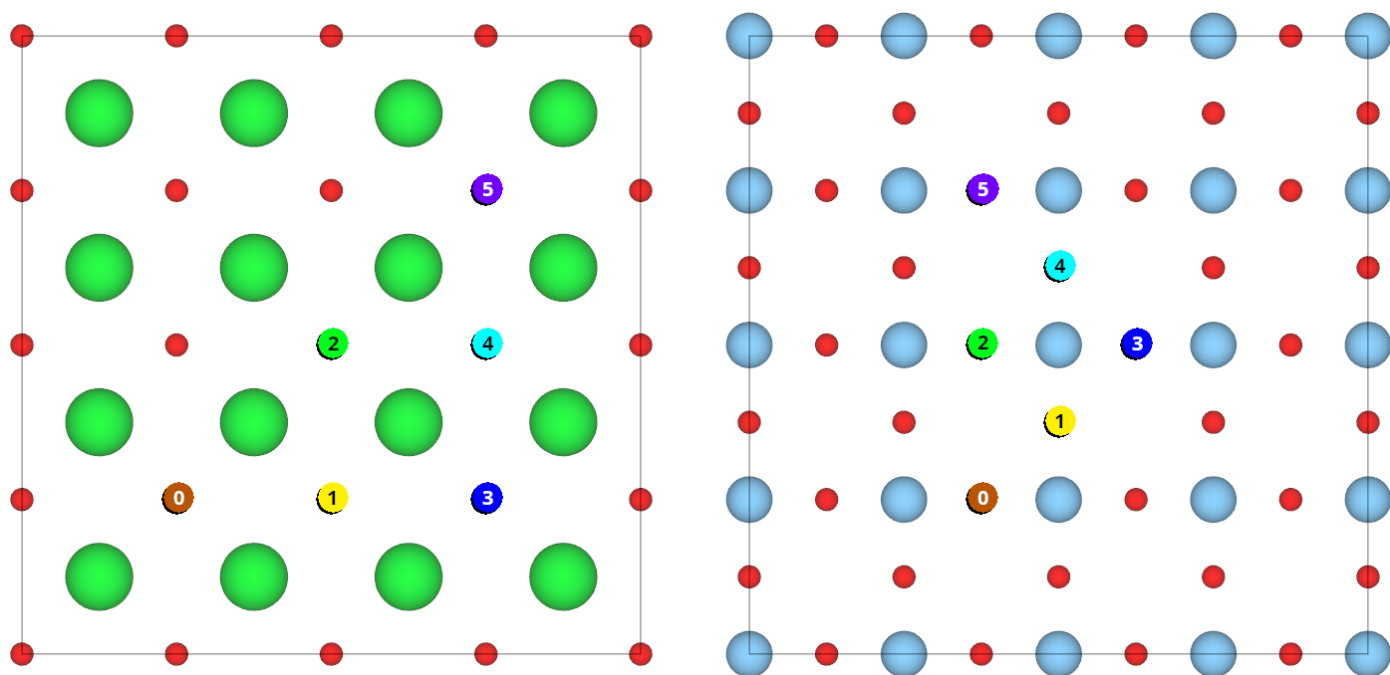


Figura 3.2: Terminaciones SrO (izquierda) y TiO₂ (derecha) donde se marcaron los cinco sitios de interés para la segunda vacancia más la posición del átomo que se mantendrá fijo durante la difusión (el cero).

Al igual que antes, las posiciones de los átomos en los *slabs* fueron relajadas para poder conseguir la configuración de menor energía en cada caso. Acá no se va a hacer un estudio del *rumpling*, ya que eso fue realizado de manera exhaustiva en el primer capítulo; aún así se recuerda que en secciones previas se mostraron algunos gráficos con resultados obtenidos utilizando los sistemas actuales ([Figura 2.3](#) y [Figura 2.11](#)). Si queremos conseguir la energía de interacción entre defectos acá necesitamos simular tres diferentes superficies: Una libre de vacancias, una que presente una sola vacancia, y por último la configuración de divacancias de interés. Una vez que tenemos toda la información necesaria, podemos pasar a pensar qué es la energía de interacción de divacancias, para así obtener una fórmula que nos dé su valor. Si al igual que en la sección anterior partimos calculando la energía de formación de vacancias en el sistema, pero considerando que ahora tenemos cuatro en vez de dos llegamos a la siguiente ecuación:

$$E_f = \left(E_{4V} + 2E_{O_2} - E_S \right) \frac{1}{4} \quad (3.2)$$

donde E_{4V} es la energía del sistema con divacancias relajado. Esto así solo no nos permite encontrar cómo interactúan las divacancias, ya que no incluye la información del comportamiento de las vacancias aisladas con la cual comparar; para tenerlo en cuenta se

busca hallar la diferencia entre la energía obtenida en la ecuación anterior y dos veces la energía de un sistema que presenta únicamente una vacancia aislada:

$$E_{int} = \left(\left(E_{4V} + 2E_{O_2} - E_S \right) - 2 \left(E_{2V} + E_{O_2} - E_S \right) \right) \frac{1}{2}$$

$$E_{int} = (E_{4V} + E_S - 2E_{2V}) \frac{1}{2} \quad (3.3)$$

donde E_{int} es la energía de interacción buscada y E_{2V} es la energía del sistema que presenta una vacancia. Es tal vez un poco confusa la nomenclatura de E_{4V} y E_{2V} , ya que dijimos que el primero tiene dos vacancias y el segundo tiene una sola, pero lo que tenemos que considerar es que estas son las vacancias por superficie, y dado que contamos con dos superficies en la simulación, y al ser el simétrico el *slab* utilizado, uno pasa a tener el doble de las vacancias que realmente está estudiando (y explica por qué se divide al resultado por dos). También es importante mencionar que la energía de interacción de divacancias se define para el par de defectos, y es por eso que el valor se encuentra dividido por dos en vez de por cuatro en la fórmula. Los valores finales de energía de interacción obtenidos son los que se muestran en la [Tabla 3.3](#) (a su vez se presenta la [Figura 3.3](#) para poder comparar con los resultados obtenidos en el trabajo referenciado y para tener una referencia más visual).

Tabla 3.3: Energías de interacción de divacancias—calculados con la [Ecuación 3.3](#)—para las terminaciones SrO y TiO₂ en los diferentes sitios mostrados en la [Figura 3.2](#).

Terminación	Energía de interacción (eV) - Sitio				
	1	2	3	4	5
SrO	0,15	0,23	0,24	0,24	0,21
TiO ₂	1,48	0,48	0,63	0,41	0,72

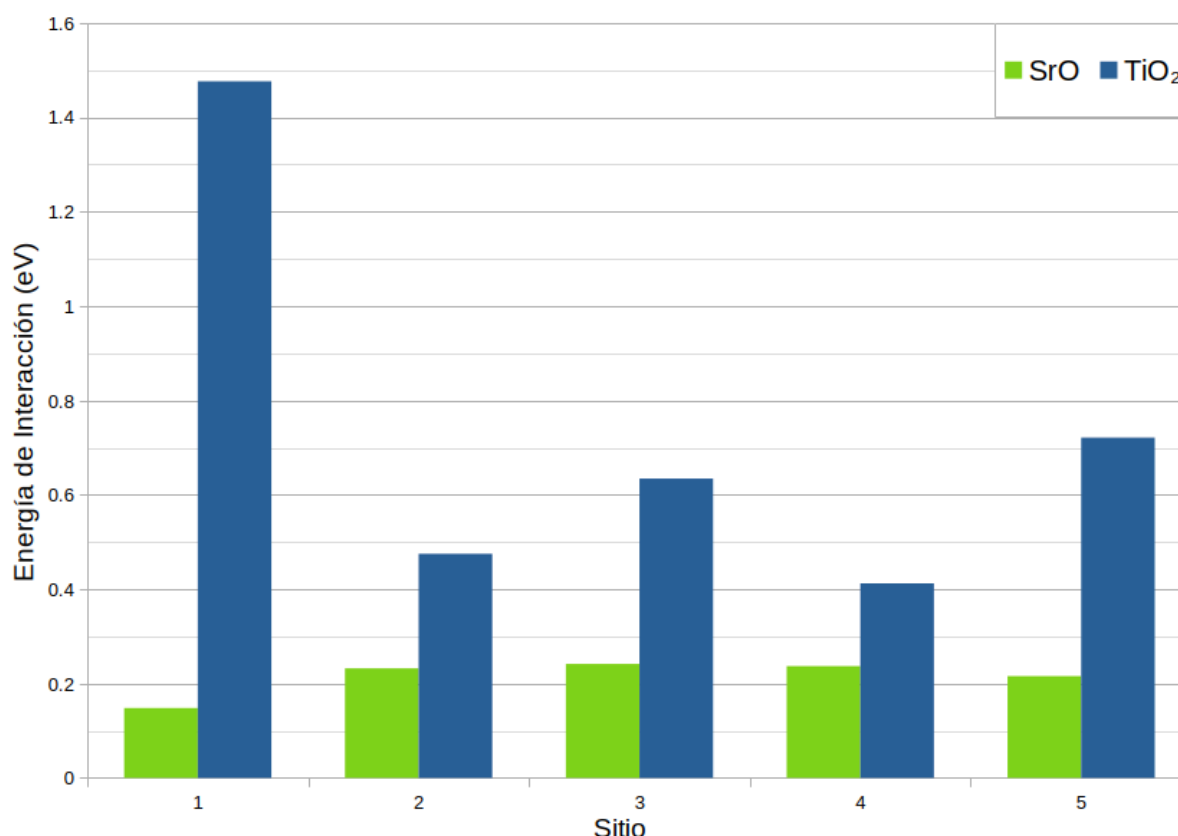


Figura 3.3: Energías de interacción de divacancias—calculados con la [Ecuación 3.3](#)—para las terminaciones SrO (verde) y TiO₂ (azul) en los diferentes sitios mostrados en la [Figura 3.2](#).

Podemos observar que, si bien los valores no son exactamente los mismos a los encontrados en [\[3.4\]](#), son relativamente similares y las diferencias pueden atribuirse mayoritariamente a los mismos motivos por los cuales los resultados de la sección anterior diferían de los de [\[3.1\]](#) (o al hecho de en esa publicación los autores disponen de un *slab* de mayor tamaño en *z* que nosotros). Uno de los resultados más importantes hallados en el trabajo referenciado, y que nosotros también observamos en nuestras simulaciones, es que existen diferencias bastante importantes entre ambas terminaciones, destacando principalmente que esta clase de defectos son mucho menos favorables en las superficies de TiO₂ que en las de SrO. Si nos enfocamos ahora en las terminaciones de manera individual vemos que encontramos algunas diferencias entre los trabajos. Por ejemplo, cuando la capa externa es de TiO₂ nuestros resultados muestran que la mayor interacción ocurre en el caso donde los defectos se encuentran uno al lado del otro, mientras que en el resto de los sitios es menor; en cambio, en el paper los autores observan en el sitio 5 un pico en la energía de interacción, que hace que aumente considerablemente, hasta llegar a valores similares (y superiores) a los del primer sitio—los autores del trabajo atribuyen este comportamiento a la existencia de un posible ordenamiento cristalográfico preferencial para los defectos que lleva a que las vacancias busquen distribuirse de tal forma que se evite

esta configuración 0-5. De todas formas, el hecho de que las simulaciones realizadas hayan podido replicar mayormente las diferencias entre las superficies SrO y TiO₂, aún sin haber utilizado el parámetro U para considerar los efectos de correlación en los orbitales *d* del Ti, muestra que las características iónicas y covalentes de los diferentes elementos parecen mantenerse independientemente de este factor—asumiendo que es esta la causa.

Una primera conclusión que uno podría sacar de lo presentado es que las superficies de SrO parecen exhibir una mayor facilidad para admitir mayores concentraciones de defectos superficiales, ya que estos interactúan poco cuando se encuentran próximos entre sí, y a la vez la interacción no es muy dependiente de la distribución. Si ahora observamos la superficie de TiO₂, gracias a la alta interacción entre las vacancias, uno tiende a pensar que acá en cambio va a ser más complicado llegar a grandes concentraciones debido a que no es algo que sea favorable energéticamente. Esto puede llegar a mostrarse en la práctica como un incremento rápido en la concentración de defectos cuando partimos de una muestra prístina—porque inicialmente se pueden considerar a todas las vacancias como aisladas, por lo que no hay interacción—inmediatamente seguido por una saturación en la superficie debido a que las altas energías de interacción harán que las energías de formación aumenten y se vuelve prohibitivo la introducción de más vacancias. El resultado también es consistente con la baja estabilidad de los sistemas bidimensionales luego de ser expuestos a una atmósfera con oxígeno: Al ser estos defectos dobles tan inestables, el sistema buscará eliminarlos rápidamente.

Una cosa que se encuentra en la bibliografía, y que parece oponerse a lo hallado hasta el momento es que, al realizar experimentos, la superficie terminada en SrO es la que parece inhibir la formación de vacancias mientras que la de TiO₂ las genera con facilidad [3.5] ¿Qué es lo que está sucediendo entonces? ¿Se debe esto únicamente a que la superficie de SrO tiene mayor energía de formación de defectos tal y como vimos? A continuación vamos a intentar pensar un poco sobre todo esto, proponiendo diferentes alternativas y mecanismos que pueden llevar a obtener las superficies encontradas experimentalmente.

Para empezar a contestar las preguntas, el primer factor que es importante de considerar es que, tal como se lleva diciendo a lo largo del capítulo, la superficie de SrO presenta una mayor dificultad para generar defectos que la superficie de TiO₂ debido a la mayor E_f . Aún así estamos viendo que cuando tenemos muchas vacancias cercanas unas a las otras en la terminación TiO₂ su energía aumenta mucho (entre 0,2 eV y 0,75 eV por vacancias, para los sitios estudiados al menos). De esto surge una duda: ¿Existirá un punto a valores altos de concentraciones de vacancias donde pasemos a tener un intercambio en

el comportamiento de las dos terminaciones, pasando a ser la superficie de SrO la de menor energía de formación de vacancias? Para investigar esto hicimos un rápido análisis de E_f en función de la concentración de vacancias en las dos terminaciones—donde subdividimos al *slab* 4x4 en cuatro sectores 2x2, y se fueron agregada las vacancias en sitios equivalentes dentro de estos de acuerdo a la cantidad total buscada, para simular las concentraciones mayores. Se presentan a continuación los resultados en la [Figura 3.4](#).

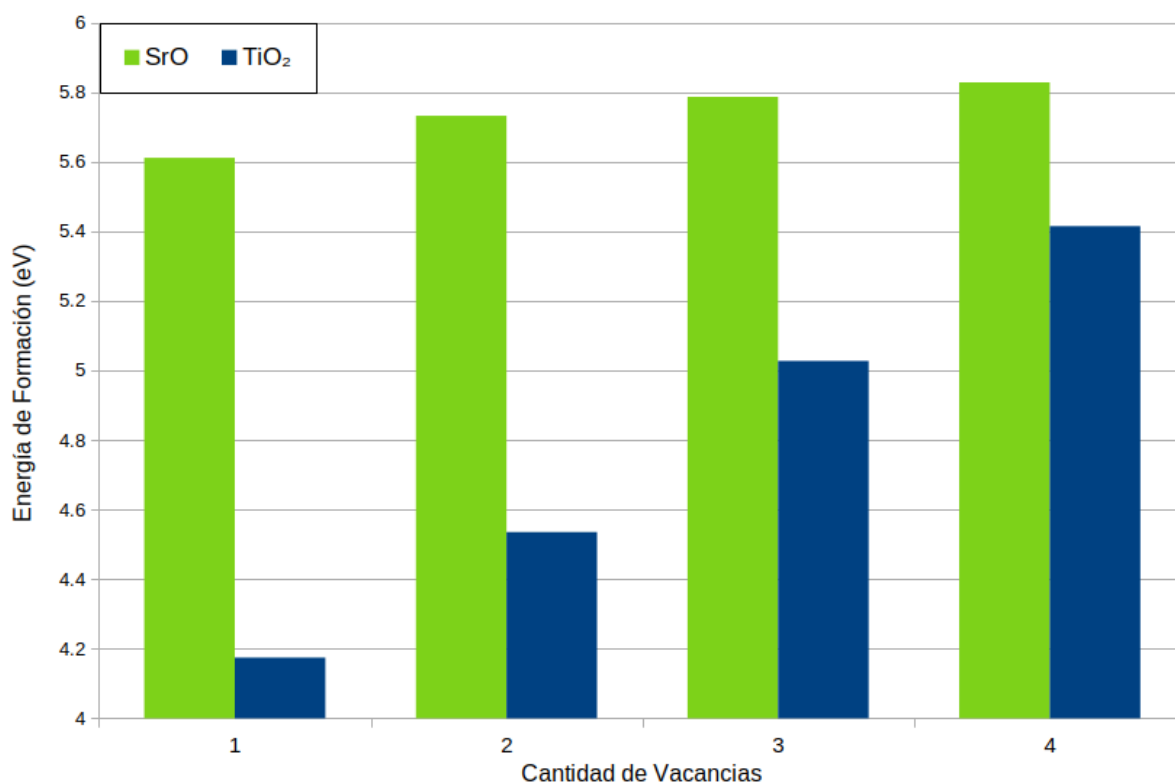


Figura 3.4: Energía de formación de vacancias para las terminaciones TiO₂ y SrO en función de la cantidad de vacancias en la superficie del *slab* 4x4.

Podemos ver que realmente el comportamiento es fuertemente dependiente de la superficie presente, donde notamos que la E_f tiene una dependencia mucho mayor con la concentración de vacancias en la terminación de TiO₂ que en la de SrO, sin embargo vemos que los valores alcanzados no llegan a ser suficientes como para superar a los de la segunda. Si bien es posible que a concentraciones mayores a las estudiadas las superficies de TiO₂ pasen a ser las menos favorables para la formación de vacancias de oxígeno—en especial si consideramos que el sitio donde se introdujo al defecto es el que sería el número 5 en la [Figura 3.2](#), por lo que no es el menos favorable de los vistos (aunque es el segundo)—esto necesitaría concentraciones demasiado altas, por lo que probablemente no sea muy representativo de los casos reales. Otra cosa que podemos ver en los resultados de la [Figura 3.4](#) es que la situación donde tenemos cuatro vacancias en la superficie es equivalente a los sistemas de una vacancia del capítulo II y de la sección anterior—ya que

eran celdas 2x2 con una vacancia esos—pero acá vemos que los valores de E_f son mayores a los vistos previamente (pasando de 5,59 eV en SrO anteriormente a 5,83 eV, y de 4,49 eV a 5,41 eV en TiO_2). Esto indica que no solo es importante el tamaño del *slab* del plano, sino que la relajación en *z* es un factor que hay que considerar aquí, y es esta otra razón por la cual tampoco podemos hacer comparaciones directas entre los resultados hallados acá con los encontrados en la sección anterior.

El segundo factor a considerar requiere pensar sobre el proceso de formación de vacancias en la superficie del STO. Si uno asume que está partiendo de un material perfecto al cual se lo introduce dentro de un horno en vacío donde el potencial químico del oxígeno sea tal que los átomos “prefieran” salir del material, uno puede considerar un proceso como el siguiente para la formación de los defectos: Al encontrarse expuesto a temperaturas elevadas y en presencia de vacío, algunos de los oxígenos de la superficie del material van a tener suficiente energía como para recombinarse entre sí, formar oxígeno molecular O_2 , y salir del material. Cuando esto ocurre, la superficie pasa a tener dos vacancias de oxígeno y el material queda dopado con cuatro e^- por molécula formada. Como podemos ver, notando las energías de interacción entre los defectos, la situación en la que las vacancias se encuentran una al lado de la otra no suele ser muy favorable (principalmente en la terminación TiO_2), por lo que el material tiende a reordenar los defectos de manera tal que la energía total del sistema se vea disminuida—cosa que al encontrarse en un horno puede ocurrir asistido por la temperatura. Tanto si una de las vacancias se mueve hacia el interior del material, como si esta se mueve en la propia superficie, alejándose de la primera, eventualmente los defectos van a pasar a encontrarse lo suficientemente separados entre sí como para que puedan considerarse independientes, por lo que la energía de interacción se va a poder considerar despreciable. Aún así, teniendo en cuenta las altas energías de formación vistas anteriormente ([Tabla 3.1](#)) y la baja energía aportada por la temperatura ($1 \text{ eV} \approx 11604,5 \text{ K}$) podemos pensar que este método no es el más eficiente para introducir defectos en el STO.

El modelo anterior está planteado para el caso en que las vacancias sean inducidas mediante el uso de un horno en vacío (o una atmósfera con bajo potencial de oxígeno), pero en general cuando se hacen los experimentos de ARPES lo que se hace es diferente. En estos casos la forma más común para generar los defectos buscados es mediante la propia radiación ultravioleta del experimento, cuyo rango de energía—3,1 eV a 120 eV—justamente incluye (y excede) a los valores típicos de energía de formación de vacancias de oxígeno en cualquier superficie del material. Este proceso parecería ser mucho más violento (y efectivo) a la hora de generar una alta concentración de defectos, el problema que trae es que probablemente los defectos generados no se limiten únicamente a las vacancias de

oxígeno, por lo que uno pierde cierto control sobre el experimento y lo que busca ver. Aún así, dado que la radiación UV es una parte necesaria para realizar los ensayos de ARPES no se tiene más alternativa que hacerlo de esta forma si se quiere estudiar las propiedades electrónicas superficiales. Asimismo es importante notar que, si uno opta por utilizar este método para inducir la formación de vacancias en el material, los oxígenos ya no van a salir de allí como moléculas de O_2 , sino que, al estar siendo ionizados, saldrán en su forma atómica. Esto evitaría la etapa inicial donde se forman moléculas de oxígeno y luego las vacancias se alejan entre sí para reorganizarse y disminuir la energía del sistema, pasando directamente a la situación donde son independientes entre sí (asumiendo que las vacancias se forman de manera uniforme en la superficie del material y con bajas concentraciones). El comportamiento mencionado ocurre al menos durante las primeras etapas de la irradiación, cuando los defectos generados son pocos; si se continúa con el proceso uno va a formar cada vez más vacancias y eventualmente estas van a poder encontrarse cercanas entre sí e interactuar, por lo que la energía de divacancias puede pasar a tener un rol importante en la distribución de defectos en el sistema.

Con todo esto lo que se quiere decir es que la concentración final de defectos en una superficie no sólo depende de la energía de formación que tenga, sino que también va a depender de la historia de cómo se hizo el proceso de obtención de vacancias; no es lo mismo utilizar un proceso de alta temperatura donde se forman pocas pero luego estas pueden difundir por el material debido a la temperatura, que ionizar a los átomos de la región de manera masiva con radiación UV, pero luego dejar un sistema que no puede reorganizarse para disminuir su energía debido a la falta de temperatura. Esto nos llevó a pensar que algo que puede ser interesante de estudiar acá es la difusión superficial de vacancias en presencia—y ausencia—de otras vacancias. El motivo para esto radica en que las simulaciones de este estilo nos permiten modelar, no solo el estadio inicial de la formación de vacancias dentro de un horno en vacío, sino que también puede darnos una idea del comportamiento tardío de la generación de defectos mediante radiación UV, donde el sistema ya se encuentra prácticamente saturado (haciendo la aproximación de asumir que la radiación sólo induce la formación de vacancias de oxígeno).

Para tener una mejor idea de lo que sucede, realizamos nuevamente cálculos de NEB donde ahora se simuló la difusión de vacancias en las superficies de mayor extensión en cuatro diferentes situaciones: Una vacancia aislada difundiendo en la superficie; una vacancia aislada difundiendo hacia la segunda capa del *s/ab*; una vacancia fija y una segunda alejándose de la primera, pasando por los cinco sitios estudiados previamente; y por último una vacancia fija y otra moviéndose hacia la segunda capa del *s/ab*. Todos los cálculos fueron realizados tanto para la superficie con terminación TiO_2 como para la de

SrO. Se presentan a continuación los resultados obtenidos para las simulaciones de difusión en la [Figuras 3.5](#) (se incluye también la [Tabla 3.4](#) con las barreras de activación para poder identificarlas de manera más sencilla).

Tabla 3.4: Barreras de activación para la difusión de vacancias en los sistemas 4x4. El color de fondo de las celdas indica el tipo de capa de origen para el defecto: Verde para SrO y Azul para TiO₂.

Terminación	Barrera de Activación (eV)									
	1→2	2→1	1→3	3→1	2→4	4→2	3→4	4→3	4→5	5→4
SrO	1,11	1,07	1,02	0,98	1,07	1,07	1,06	1,06	1,04	1,05
TiO ₂	0,07	0,57	0,08	0,50	0,02	0,05	0,04	0,16	0,23	0,08
	1er Capa → 2da Capa (2 Vacancias)					2da Capa → 1ra Capa (2 Vacancias)				
SrO	0,33					0,07				
TiO ₂	0,82					0,66				
	1er Capa → 2da Capa (1 Vacancia)					2da Capa → 1ra Capa (1 Vacancia)				
SrO	0,59					0,27				
TiO ₂	1,91					0,31				
	Difusión Superficial (1 Vacancia)									
SrO	2,02									
TiO ₂	0,18									

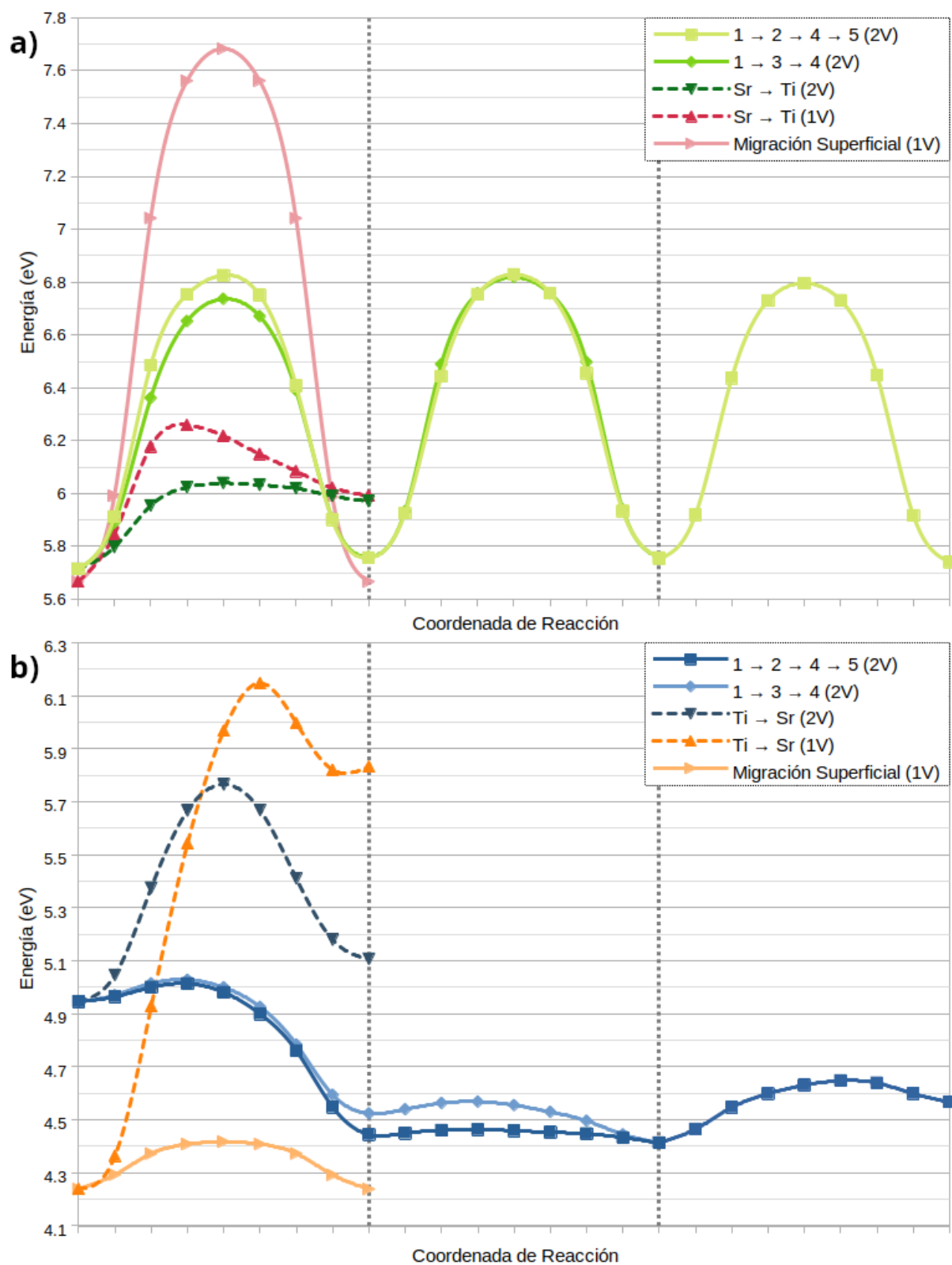


Figura 3.5: Resultados de NEB para los sistemas 4x4 normalizados con la [Ecuación 3.2](#) (a. SrO, b. TiO₂). Se incluyen en la figura los resultados de difusión superficial (líneas continuas) y difusión hacia el *bulk* (líneas discontinuas) para los casos donde tengo dos vacancias (a. Verde, b. Azul) y una sola vacancia (a. Rojo, b. Naranja)

Dado que en las figuras hay bastante información, vamos a analizarlas por separado, comenzando por la terminación de SrO ([Figuras 3.5.a](#)). Lo primero que notamos es que los gráficos muestran curvas de dos colores diferentes (en este caso rojo y verde) y diferente trazado (continuo o discreto). El color acá está relacionado con la cantidad de vacancias en la simulación correspondiente a la curva (una vacancia para las curvas rojas y dos en las verdes), mientras que el trazado se refiere al tipo de difusión estudiado (continuo para el caso superficial y discreto para la difusión hacia la segunda capa). También podemos ver que el camino completo se encuentra dividido en tres secciones; esto es únicamente útil para las curvas de difusión superficial con dos vacancias, donde la primera región muestra el recorrido desde el primer sitio al segundo/tercero (dependiendo la curva), la segunda empieza en el segundo/tercer sitio y termina en el cuarto, y por último la tercer sección representa la difusión del cuarto al quinto sitio—la numeración se corresponde, como siempre, a la de la [Figura 3.2](#). Una vez explicado cómo interpretar al gráfico vamos a pasar a enfocarnos en la difusión superficial. Lo primero que vemos es que, respecto a la difusión superficial, existe una gran diferencia entre las barreras cuando el sistema se encuentra en presencia de otra vacancia, pasando de tener una energía de activación de 2,02 eV para el defecto aislado a una de 1,05 eV (valor promedio para todos los caminos estudiados, ya que no varía mucho entre estos). Viendo más en detalle los sistemas con dos vacancias observamos que la barrera parece ser prácticamente independiente del camino recorrido; se espera que eventualmente la barrera aumente y se aproxime al valor del defecto aislado, pero claramente necesitamos mayores distancias—y por lo tanto *slabs* más grandes—para obtenerlo. Una consecuencia de las altas barreras energéticas para la migración en el plano en la terminación SrO es que hacen que los defectos probablemente se queden en el lugar donde se crearon en vez de moverse a otros sitios de la superficie. Un factor que no ayuda en este caso es que las distancias correspondientes a un salto de difusión en la superficie de SrO son equivalentes a un parámetro de red completo (a), a diferencia de lo que veníamos viendo en la primera parte de este capítulo donde la difusión se hacía capa por capa con saltos en diagonal ($a/\sqrt{2}$), o lo que vamos a ver en la terminación de TiO₂ donde los saltos también son de $a/\sqrt{2}$, por lo que la migración superficial va a ser muy complicada acá.

Si ahora vemos los resultados de la difusión hacia el *bulk* aquí mismo, notamos de nuevo la misma tendencia: Los sistemas con una sola vacancia presentan barreras mayores a los casos donde la concentración es más alta. Lo que esto nos parece indicar es la existencia de un efecto sinérgico entre los defectos que permiten que se desplacen con mayor facilidad por el material cuando se encuentran próximos entre sí. Hallamos también que cuando hay dos vacancias, no solo la barrera es menor, sino que, dado que la energía

de formación en la segunda capa parece mantenerse inalterada por la existencia del segundo defecto, la energía de activación requerida para mover la vacancia nuevamente a la superficie es prácticamente nula. Esto puede hacer que, si bien en principio la migración superficial es difícil debido a que tenemos barreras de más de 1 eV, los defectos podrán difundir allí mediante un mecanismo que alterna a las vacancias entre las primeras dos capas, primero teniendo que superar una pequeña barrera de 0,33 eV para ir a la segunda y luego una menor de 0,07 eV para retornar a la superficie—y dado que el valor más grande que puede tomar la barrera del primer movimiento es de 0,59 eV, este siempre va a ser un mecanismo favorable sobre la alternativa. Otra consecuencia de esto es que puede hacer que las vacancias se muevan con mayor facilidad hacia el interior del material ya que, como vimos en la primera parte del capítulo, la barrera entre la segunda y tercera capa no es tan grande en la terminación SrO. Es importante mencionar, de todas formas, que los valores de las barreras encontradas en esta dirección son menos confiables que los de la superficie debido al tamaño del *slab* en aquí; aún así la tendencia que se pueda encontrar en sistemas de mayor tamaño probablemente se esté viendo reflejada en las simulaciones realizadas, aunque los números finales no sean los mismos.

Pasando a la segunda terminación ([Figura 3.5.b](#)), las mismas aclaraciones sobre el trazado y los colores valen acá, solo que en este caso el azul se corresponde a los sistemas de dos vacancias y el naranja al de una sola. Empezando por la difusión superficial vemos que existe un cambio bastante importante con lo observado en la terminación anterior, aquí vemos que las barreras en general son menores a los 0,1 eV—salvo cuando se quiere mover al defecto a alguno de los sitios de mayor energía, como el 1 o el 5 donde aumenta un poco más. Asimismo, notamos que la diferencia entre los valores de difusión para el sistema de una sola vacancia con los de dos vacancias no es muy diferente. Por lo tanto, si bien esta superficie es la que presenta la mayor energía de interacción cuando los defectos se encuentran cercanos entre sí, también es la que puede distribuirlos con mayor facilidad, haciendo que no vaya a ser demasiado grave el problema.

Si pasamos a ver cómo se comporta cuando intentamos mover a las vacancias hacia el *bulk*, observamos ahora un comportamiento totalmente opuesto al visto antes: Acá este camino de difusión es prácticamente prohibitivo debido a las altas barreras energéticas—en especial si las comparamos con las que vemos para la difusión superficial en el mismo sistema. Si bien notamos que la situación es menos grave cuando los defectos se encuentran aledaños (porque la barrera es “únicamente” de 0,82 eV), ya vimos que esta configuración no es favorable, por lo que, si se tiene un salto hacia las capas internas, probablemente vaya a ocurrir cuando los defectos se encuentren alejados entre sí (donde eventualmente encontramos que pasamos a tener una barrera de 1,91 eV para las

vacancias aisladas). El resultado de esto es que se promueve un confinamiento de defectos en la superficie, ya que el único movimiento posible que tienen es el de la migración en esta región. Otra cosa que podemos ver es que la vacancia en la superficie tiene una influencia importante en la energía de formación del defecto en la segunda capa dado que vemos que las dos curvas no coinciden como pasaba en la terminación de SrO; lo que tenemos es otro efecto sinérgico entre las vacancias de las primeras dos capas que hace que, si bien es muy desfavorable encontrarlas una al lado de la otra en la superficie, cuando una del par se mueve a la segunda capa su energía pasa a ser mucho menor a la que tendría el mismo defecto aislado en esta posición. Lo que muestra todo esto es que recién cuando se tenga una alta concentración de defectos en la superficie—suficiente como para permitir que algunos se encuentren pegados de manera estable—vamos a poder tener alguna posibilidad de moverlos hacia el interior del material, previo a esto las vacancias estarán concentrándose aquí, donde luego pueden ser reemplazadas por un átomo de oxígeno cuando se exponga al material a una atmósfera con este elemento.

Conclusión

En este capítulo encontramos que parece haber un efecto universal de confinamiento superficial de vacancias de oxígeno en las terminaciones 1x1 del STO que hace que los defectos presenten una gran dificultad para salir de allí y moverse hacia dentro del material. También observamos que las barreras que dan lugar al efecto dependen mucho de la concentración de defectos en la superficie y de la propia terminación, ya que en la de SrO vimos que, si bien las energías requeridas para moverse hacia el interior del material no son bajas, son mucho menores a las encontradas cuando las vacancias quieren moverse por la superficie, por lo que el primero será un camino preferencial para los defectos; en el caso de la terminación TiO₂ vimos que ocurre todo lo contrario en cambio, notando nuevamente la importancia de conocer el estado superficial del material.

Referencias

- [3.1] —Silva, A. R., & Dalpian, G. M. (2014). Oxygen vacancies at the surface of SrTiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 115(3), 033710. <https://doi.org/10.1063/1.4861730>
- [3.2] —Mizoguchi, T., Takahashi, N., & Lee, H.-S. (2011). First-principles study on migration mechanism in SrTiO₃. *Applied Physics Letters*, 98(9), 091909. <https://doi.org/10.1063/1.3560464>
- [3.3] —Aiura, Y., Hase, I., Bando, H., Yasue, T., Saitoh, T., & Dessau, D. S. (2002). Photoemission study of the metallic state of lightly electron-doped SrTiO₃. *Surface Science*, 515(1), 61–74. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01784-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01784-3)

- [3.4] —Zhuang, H. L., Ganesh, P., Cooper, V. R., Xu, H., & Kent, P. R. C. (2014). Understanding the interactions between oxygen vacancies at SrTiO₃ (001) surfaces. *Physical Review B*, 90(6), 064106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.064106>
- [3.5] —Hensling, F. V. E., Baeumer, C., Rose, M.-A., Gunkel, F., & Dittmann, R. (2020). SrTiO₃ termination control: A method to tailor the oxygen exchange kinetics. *Materials Research Letters*.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21663831.2019.1682705>

Conclusiones Finales

A continuación, para concluir con este trabajo y como resumen final, se va a hacer una recolección de los resultados más importantes hallados:

- Cada terminación tiene características propias no compartidas con las otras que hacen que los detalles de la estructura de bandas próxima a la superficie dependan del sistema, por lo que si se quiere realizar comparaciones entre los resultados simulados y los experimentales es importante saber bien qué es lo que se midió.
- La relajación superficial, o *rumpling*, parece ser de gran importancia para determinar la configuración final de los diagramas de bandas, ya que vimos que pequeños desplazamientos en la posición de las subcapas de iones llevan a grandes cambios en la estructura electrónica final del sistema. Notamos que el potencial alternado resultante de pensar a la separación iónica como un capacitor de placas planas puede ser una fuente de confinamiento de electrones, ya que permite romper con la degeneración de las bandas superficiales. Vemos también que los efectos de la relajación se extienden, no solo a superficies prístinas, sino que a los sistemas con defectos, donde las características más importantes producidas por esta se veían reflejadas aún en la presencia de vacancias.
- La influencia de las vacancias en el sistema parece tener una menor importancia que el *rumpling*; no se llegó a ver—con las concentraciones de vacancias estudiadas—que se pudiera pasar a tener conducción superficial solamente introduciendo estos defectos al sistema. Lo que de todas formas si se vio es que en la terminación de TiO_2 sí parece ser atractivo tener a las vacancias en la superficie, ya que permitió bajar el nivel de los electrones superficiales, aunque este no llegó a ser suficiente para situar las bandas correspondientes por debajo de las del *bulk*; es posible de todas formas que metodologías como DFT+U—que modifica el orden de las bandas debido a la interacción de los electrones de un mismo orbital—o mayores concentraciones de defectos cambien la situación.
- Si bien esto es así, pudimos ver como los diagramas de bandas obtenidos mediante simulación se parecen bastante a los experimentales (en especial los terminados en SrO).
- Las simulaciones de NEB nos demostraron que, dado que las barreras de difusión no son simétricas en la dirección al *bulk*, existe un efecto de confinamiento de vacancias en la superficie que hace que el 2DEG no sea muy estable en este material luego de ser expuesto a una atmósfera con oxígeno.

- También pudimos ver que la energía de formación de estos defectos es muy dependiente de la concentración y distribución de vacancias preexistentes, en especial cuando se tiene la terminación TiO_2 .
- Por último, vimos que la distribución final de vacancias en el material va a ser dependiente de la terminación, donde esperamos que cuando se tenga una superficie de SrO la concentración pase a ser un poco más homogénea y uniforme, mientras que en los casos que se tenga una terminación TiO_2 pensamos que los defectos van a encontrarse más que nada en las capas superficiales—aunque también es acá donde se van a poder presentar mayores concentraciones de defectos debido a la menor energía de formación de vacancias.

Trabajos a Futuro

Existen varias posibles rutas que pueden seguirse para continuar este trabajo que nos permitan profundizar en los resultados obtenidos. Algunas de estas son:

- Probar que pasa si se utilizan celdas de mayor tamaño en las simulaciones; si bien utilizamos durante el trabajo una de 4×4 —y confiamos en que los resultados obtenidos son al menos cualitativamente correctos—la limitación del *slab* en la dirección z hace que sea posible que la configuración final se esté viendo limitada por dicha dimensión, por lo que simular sistemas de mayor tamaño puede que nos dé resultados más confiables.
- También puede llegar a ser útil conocer cuáles son los cambios producidos en los diagramas de bandas al incluir el parámetro U de DFT+ U a las simulaciones. Si bien, al ser un método paramétrico donde se tienen que elegir valores para que las propiedades se ajusten a los experimentos se puede considerar un poco aleatorios los resultados, este introduce nuevas interacciones entre los electrones que realmente se observan en los materiales, por lo que puede ser interesante ver que es lo que pasa cuando se toma en cuenta.
- Otro aspecto que puede ser simulado es lo que pasa en superficies menos ordenadas donde se introducen defectos adicionales, tales como *adatoms*, terrazas o incluso islas de Sr , ya que todos estos fenómenos vimos que ocurren en la práctica. Algunos de estos defectos se llegaron a estudiar parcialmente pero no se incluyó ya que no alcanzó el tiempo para poder hacer un análisis detallado de los resultados ni para terminar todas las simulaciones.
- Por último, continuando con lo visto en la última sección del último capítulo, se pueden estudiar sistemas con mayor cantidad de vacancias en diferentes configuraciones. Esto

probablemente tenga que hacerse utilizando otros métodos que no sean DFT ya que vimos que lleva mucho tiempo, pero con la utilización de algoritmos predictivos tales como *machine learning* tal vez sea posible de realizar con cierto grado de confianza de manera más rápida.

- Estudiar sistemas con vacancias cargadas en vez de neutras como se hizo hasta ahora, ya que es posible que en realidad se tenga una combinación de diferentes tipos de defectos en sistemas reales.