

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

Efectos debidos a vacancias de oxígeno  
en la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  <sup>(\*)</sup>

por Ing. Dilson Juan

Director: Dra. Valeria P. Ferrari

Co-director: Dr. José M. Alonso Pruneda

<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2015



## Resumen

Dentro de la familia de los óxidos complejos, las manganitas resultan sumamente interesantes debido a la gran variedad de fenómenos físicos que manifiestan. Entre los más destacados se encuentran la magnetorresistencia colosal, el alto grado de polarización en espín y la ferroelectricidad, entre otros. Estas características hacen que el uso de este material sea cada vez más extendido y diversificado, encontrando aplicación en dispositivos para espintrónica, como cátodo cerámico de celdas de combustible de óxido sólido y en memorias resistivas de acceso aleatorio, por citar algunos. La estrecha relación presente entre los grados de libertad orbital, de carga y de espín en las manganitas juega un rol fundamental en los fenómenos anteriormente citados y varias de las propiedades observadas en las manganitas son moduladas por el grado de dopaje del compuesto puro y por la no estequiometría de oxígeno. En este último aspecto se focaliza este trabajo, que estudia la influencia de las vacancias de oxígeno sobre las propiedades estructurales y electrónicas de las manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Mediante cálculos de primeros principios se han modelado películas delgadas de espesores distintos, correspondientes a la composición  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Uno de los objetivos propuestos ha sido determinar las energías de formación de las vacancias, tanto en la superficie como en el volumen. Hemos podido obtener en forma cuantitativa la diferencia en el costo energético requerido para producir una vacancia superficial respecto a una en el volumen. Además, corroboramos que existe una tendencia monótona creciente de la energía de formación a medida que aumenta la profundidad del defecto, que se aproxima a un valor constante correspondiente a la energía de formación del defecto en volumen.

Otro objetivo ha sido caracterizar la estructura cristalina y para ello se han medido parámetros como la inclinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$ , el *buckling* de los iones Mn y el ángulo de enlace Mn-O-Mn. A su vez, ha sido necesario definir los parámetros apropiados, teniendo en cuenta que deben ser aplicables tanto en el volumen de la estructura sin defectos, como cuando existe una superficie que disminuye la simetría del sistema, y también en la presencia de vacancias que producen un desarreglo local de la red. Los resultados indican que la inclinación de los octaedros disminuye al aproximarnos al plano superficial, respecto de la referencia en volumen. El *buckling* de los iones Mn, es máximo en la superficie y decrece hasta anularse en el volumen. El ángulo de enlace Mn-O-Mn aumenta también en la superficie, acorde con la disminución de la inclinación de los octaedros.

Finalmente, hemos evaluado las densidades de estado que caracterizan la estructura electrónica de estos sistemas; encontrando que la influencia, tanto de la superficie como de las vacancias de oxígeno, se evidencia principalmente en los orbitales provenientes del Mn.

**Palabras clave:** *Manganitas, Superficie, Vacancias de Oxígeno, Estructura Electrónica.*



## Effects due to oxygen vacancies in the $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite

### Abstract

Within the complex oxides family, manganites are extremely interesting due to the variety of physical phenomena they display. Among the most important ones we find the colossal magnetoresistance, the half-metallic behaviour and the ferroelectricity, to name a few. These features promote a wide range of applications of this material ranging from spintronic devices, ceramic cathodes of solid oxide fuel cells and resistive random access memory cells. The strong interplay among the orbital, charge, and spin degrees of freedom which is characteristic of the manganites plays a fundamental role in the phenomena previously mentioned and therefore, many of the observed properties in manganites are modulated either by doping or defects such as oxygen vacancies. We focus this work in the latter aspect, studying the influence of oxygen vacancies over the structural and electronic properties of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganite.

Using ab-initio calculations we have modeled films of different thickness, corresponding to the composition  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . One of the aims of our work has been to evaluate the formation energy of the vacancies, generated on the surface and also in the bulk. We have been able to quantify the difference in the formation energy of a vacancy produced on the surface or within the bulk structure. Moreover, we have observed that there is a monotonic trend of increasing the energy along the thickness of the film reaching a constant value towards the bulk formation energy.

Another aim has been to characterize the crystal structure and with this purpose, a number of parameters have been measured, such as the tilting of the octahedra  $\text{MnO}_6$ , the buckling of the Mn ions and the bonding angle subtended by Mn-O-Mn ions. In order to fulfill this objective, it was necessary to define those parameters, taking into account they should be valid for the perfect bulk structure, as well as in the presence of a surface which reduces the symmetry of the system, and also when a vacancy is generated, producing a local perturbation within the crystal lattice. Our results show that the tilting of the octahedra is reduced towards the surface, compared to the bulk reference values and that the buckling of the Mn ions which is not present in bulk, reaches a maximum at the surface. The bonding angle Mn-O-Mn increases towards the surface, in agreement with the reduction of the octahedra tilting.

Finally, we have evaluated the density of states characterizing the electronic structure of these systems, finding that the influence of the surface as well as the oxygen vacancies is mainly observed in the Mn orbitals.

**Keywords:** *Manganites, Surface, Oxygen Vacancies, Electronic Structure.*



# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
1.1	Antecedentes . . . . .	9
1.2	Motivación . . . . .	10
1.3	Objetivos . . . . .	11
1.4	Estructura de la tesis . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Generalidades</b>	<b>13</b>
2.1	Estructura cristalina . . . . .	13
2.2	Manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	17
2.3	Estructura electrónica . . . . .	18
2.4	Interacciones magnéticas . . . . .	18
2.5	Diagrama de fases . . . . .	20
2.6	Magnetorresistencia . . . . .	22
2.7	Polarización de espín . . . . .	23
2.8	Vacancias de oxígeno . . . . .	23
	2.8.1 Generalidades . . . . .	23
	2.8.2 Energía de formación . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>25</b>
3.1	Introducción . . . . .	25
3.2	Métodos <i>Ab-initio</i> . . . . .	25
3.3	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	26
3.4	Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	26
	3.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	28
	3.4.2 Aproximación de la Densidad Local . . . . .	29
	3.4.3 Aproximación de Gradientes Generalizados . . . . .	29
	3.4.4 Funciones Base . . . . .	30
	3.4.5 Funciones Localizadas . . . . .	30
3.5	Orbitales flotantes . . . . .	31
3.6	Detalles del cálculo . . . . .	32
3.7	Parámetros estructurales . . . . .	32
	3.7.1 Ángulo de inclinación del octaedro $\text{MnO}_6$ . . . . .	33
	3.7.2 <i>Buckling</i> del ion Mn . . . . .	34
	3.7.3 Ángulo de enlace Mn-O-Mn . . . . .	35

---

<b>4</b>	<b>La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> en volumen</b>	<b>37</b>
4.1	Introducción . . . . .	37
4.2	Celdas . . . . .	37
4.3	Metodología de cálculo . . . . .	38
4.4	Análisis estructural . . . . .	40
4.5	Estructura electrónica . . . . .	42
4.6	Vacancias en volumen . . . . .	45
4.6.1	Energía de formación . . . . .	46
4.6.2	Análisis estructural . . . . .	47
4.6.3	Estructura electrónica . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Superficie de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>53</b>
5.1	Introducción . . . . .	53
5.2	Celdas . . . . .	53
5.3	Análisis estructural . . . . .	56
5.4	Estructura electrónica . . . . .	59
5.5	Vacancias en el <i>slab</i> . . . . .	62
5.5.1	Energía de formación . . . . .	64
5.5.2	Análisis estructural . . . . .	69
5.5.3	Estructura electrónica . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Apéndices</b>	<b>83</b>
7.1	Apéndice A: Energía de superficie . . . . .	83
7.2	Apéndice B: Estructuras relajadas . . . . .	84

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Antecedentes

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

El aumento en el orden de magnitud de la MR se complementa con un creciente interés en el estudio de materiales con potenciales aplicaciones en un área en desarrollo conocida como espintrónica [5], una electrónica en la cual además de controlarse la corriente, se tenga la posibilidad de controlar el espín de los portadores de carga. Uno de los desafíos en este área es la necesidad de encontrar materiales que sirvan como inyectores y detectores de portadores de carga polarizados en espín. Esto ha provocado que una gran cantidad de trabajo de investigación del presente se focalice en el estudio y el desarrollo de nuevos materiales magnéticos, fácilmente adaptables a la tecnología electrónica actual. Los requisitos que deben cumplir estos materiales son: poseer una alta polarización de espín y presentar compatibilidad estructural con los semiconductores actuales.

Estas características explican en parte por qué las manganitas son materiales tecnológicamente importantes, y en la actualidad se debe sumar su uso extendido como cátodos para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En este trabajo nos focalizamos en la manganita de lantano parcialmente dopada con estroncio  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO), que constituye uno de los materiales más estudiados en las décadas pasadas y que es actualmente utilizado como electrodo cerámico destinado al cátodo de SOFC, debido a que posee buena conductividad eléctrica a un bajo costo relativo.

## 1.2 Motivación

La motivación de esta tesis es estudiar los efectos debidos a las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de las manganitas y los cambios que se manifiestan en las propiedades electrónicas debidos a la superficie, con y sin defectos.

Las vacancias de oxígeno se han detectado e investigado usando una variedad de técnicas de espectroscopía, estas técnicas se complementan con microscopía de sondas de barrido que permiten analizar la estructura de superficies con defectos. Experimentalmente, se ha detectado que las manganitas manifiestan una fuerte degradación de sus propiedades magnetoelectricas cuando son crecidas como películas delgadas, en comparación con materiales en volumen. En particular, se observa una disminución, tanto en la temperatura de Curie como la temperatura de transición metal-aislante, a medida que se reduce el espesor de la película [6–9]. Este comportamiento parece ser intrínseco y es característico de heteroestructuras que involucran óxidos del tipo medio-metálicos. Existe una serie de modelos como los que involucran una capa eléctricamente inerte [8], una modificación del ancho de banda electrónico debida a la distorsión angular del enlace Mn-O-Mn [10, 11], o segregación de fases múltiples [12, 13], y que junto a la modificación de la estructura cristalina dependiente del sustrato elegido [14, 15] han sido usados para explicar el inusual comportamiento de películas delgadas comparadas con el volumen. Esta evidencia nos ha impulsado a estudiar la influencia de las vacancias tanto en el volumen como en la superficie de películas delgadas de LSMO.

Las vacancias de oxígeno, por su parte, inducen importantes distorsiones en la red cristalina. La determinación precisa de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de películas delgadas de manganitas moduladas por las vacancias de oxígeno es crucial para mejorar la calidad de las mismas, y por ende, para aumentar la eficiencia de dispositivos electrónicos basados en estos óxidos complejos. Las vacancias también juegan un papel fundamental tanto en los fenómenos relacionados con los procesos de difusión, como en las propiedades eléctricas en estos óxidos. La migración electroquímica de los iones oxígeno es crucial para la acción catalítica en los cátodos de las celdas combustibles y en el fenómeno de electro-resistencia [16]. En la actualidad, los electrodos basados en óxidos están siendo extensamente estudiados para aplicaciones en membranas de permeación de oxígeno y celdas de combustibles [17]. El desempeño de un material catódico para SOFCs está en gran medida determinado por su estabilidad en una atmósfera oxidante y por su nivel de actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno.

Aunque el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible ha crecido considerablemente en los últimos años, comprender los mecanismos detallados de las reacciones que ocurren en las interfases involucradas, continúa siendo un desafío. Nuestra motivación ha surgido de resultados preliminares del Dr. Joaquin Sacanell (Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas - Centro Atómico Constituyentes - CNEA), quien recientemente ha logrado mejorar el mecanismo de reducción de oxígeno en SOFCs que emplean LSMO y, en particular, ha propuesto que la influencia de efectos debidos a la nanoestructura, puede ser crucial [18].

Las vacancias de oxígeno en la superficie o el volumen de óxidos de metales de transición alteran la estructura electrónica y cristalina, tanto como las propiedades químicas

del sistema. Existe la esperanza de que un entendimiento fundamental de estos defectos ayude a dilucidar qué efecto tienen sobre la funcionalidad del sistema, y esto ha sido una fuerza impulsora para la investigación teórica y experimental.

## 1.3 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es analizar, mediante métodos de primeros principios, cuál es el efecto debido a las vacancias de oxígeno en las propiedades estructurales y electrónicas en la manganita LSMO. Para llevar a cabo este objetivo, realizamos el trabajo en dos etapas. En una primera etapa, abordamos el estudio de las propiedades de la manganita LSMO en su fase en volumen, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). En una segunda etapa, nos enfocamos en el estudio de la superficie de la manganita (001), realizando cálculos en una variedad de superceldas con y sin vacancias de oxígeno. En ambos casos evaluamos las energías de formación de las vacancias, su efecto en la relajación de la estructura cristalina y los cambios provocados en la estructura electrónica.

## 1.4 Estructura de la tesis

Esta tesis se ha dividido en 6 capítulos de la siguiente forma:

- Este capítulo contiene la introducción y antecedentes del tema, así como los objetivos generales propuestos.
- En el capítulo 2 se realiza una introducción teórica de las características estructurales y electrónicas del sistema en estudio, comentando de manera general las técnicas de cálculo empleadas para modelizar las superficies y las vacancias.
- En el capítulo 3 se brinda una descripción detallada de la metodología de cálculo empleada y los parámetros estructurales medidos. Se detallan los lineamientos principales de la teoría del funcional de la densidad y se enumeran los factores que se propone abordar mediante la simulación.
- En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades electrónicas y estructurales de la LSMO en volumen mediante técnicas de primeros principios.
- El capítulo 5 está dedicado a exponer los resultados de la simulación de la superficie de la LSMO, influencia de las vacancias de oxígeno en la estructura y en las propiedades electrónicas.
- En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de esta tesis y perspectivas para el futuro.

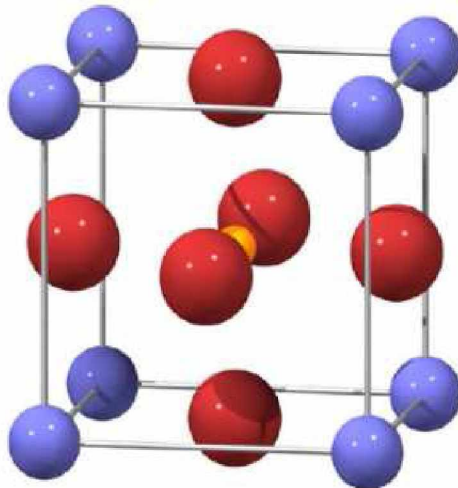


# Capítulo 2

## Generalidades

### 2.1 Estructura cristalina

Las manganitas cristalizan en una estructura denominada perovskita\*, la cual en forma general se describe con la fórmula  $ABO_3$ , donde A y B son cationes metálicos y O es un anión no metálico. La estructura ideal es cúbica, y puede considerarse como un empaquetamiento compacto cúbico formado por aniones O y cationes A, con pequeños cationes B ubicados en sitios intersticiales octaédricos. La estructura de una perovskita ideal se muestra en la Figura 2.1, los cationes A ocupan las esquinas del cubo, el catión B el centro del mismo y los iones oxígeno ocupan las posiciones centradas en las caras. El grupo espacial para las perovskitas cúbicas es  $Pm\bar{3}m$  (221) [19]; las posiciones equivalentes de los átomos están detalladas en la Tabla 2.1.



**Figura 2.1:** Celda unidad de la perovskita cúbica. Las esferas violetas representan los cationes A, las esferas amarillas los cationes B, mientras que las esferas rojas representan los oxígenos conformando un octaedro.

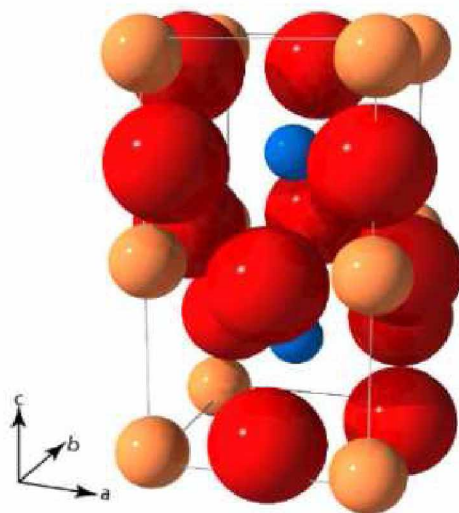
---

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

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

**Tabla 2.1:** Posiciones atómicas en una perovskita cúbica.

La estructura cristalina de las perovskitas consiste en cationes B VI-coordinados dentro de octaedros de oxígenos, y cationes A (de mayor tamaño que los cationes B) que están XII-coordinados por los oxígenos. Muchos materiales tipo perovskita exhiben una estructura ortorrómbica distorsionada a temperatura ambiente  $Pnma$  [20] o  $Pbnm$  [21, 22]. En la Figura 2.2 se puede ver la estructura distorsionada (el tamaño es el doble al correspondiente a la celda cúbica) y las posiciones especiales para la distorsión  $Pnma$  están dadas en la Tabla 2.2.



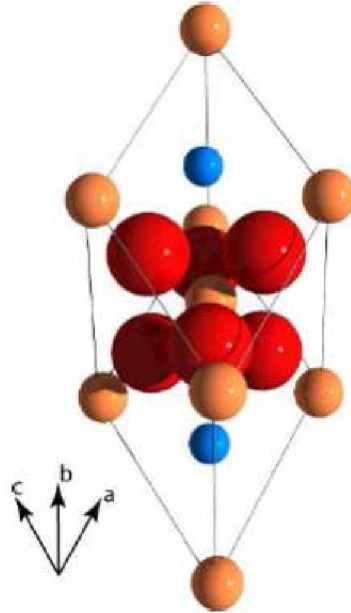
**Figura 2.2:**  $Pnma$ , celda unidad ortorrómbica. Las esferas azules representan los cationes A, las esferas anaranjadas los cationes B. Las rojas representan los iones oxígeno.

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

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

Una distorsión aún mayor es posible, resultando en una estructura romboédrica correspondiente al grupo espacial  $R\bar{3}c$  [19, 23, 24]. Para el tipo  $A^{3+}B^{3+}O_3$  (por ej.  $LaAlO_3$ ) la

estructura más simétrica observada es romboédrica ( $R\bar{3}c$ ), la cual involucra una rotación de los octaedros  $BO_6$  respecto de la estructura cúbica. Sin embargo, el alejamiento de la simetría cúbica perfecta es pequeño [25]. La estructura romboédrica está ilustrada en la Figura 2.3, las posiciones correspondientes se dan en la Tabla 2.3.



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

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

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

Una forma de describir la estructura de una perovskita ideal es considerar a los octaedros  $BO_6$  unidos entre sí a través de los iones oxígeno, y cationes intersticiales A; como es discutido por Hines *et al.* [26]. En una perovskita cúbica idealizada, usando un modelo de esferas rígidas, cada catión tiene el tamaño perfecto para estar en contacto puntual con un anión oxígeno; de esta manera los radios iónicos de los constituyentes se pueden relacionar según:

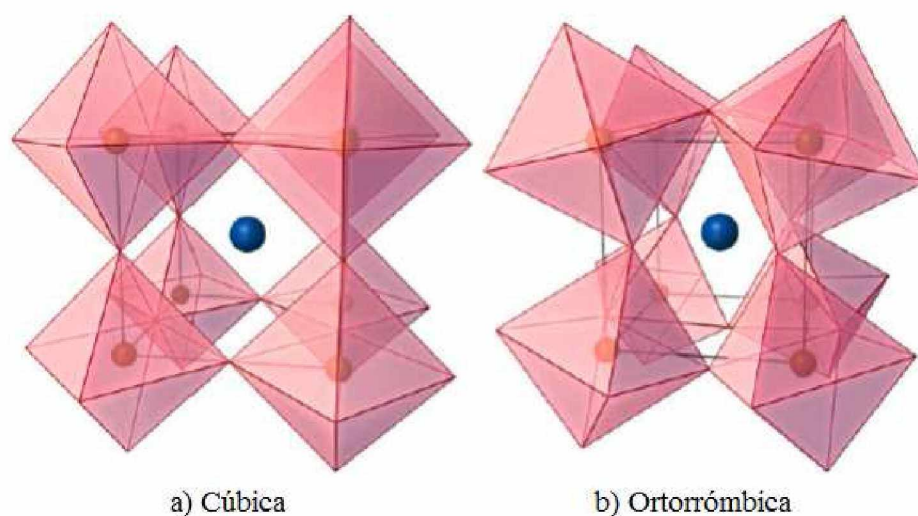
$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.1)$$

donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  son los radios iónicos de los cationes del sitio A, B y del anión oxígeno respectivamente. Sin embargo, al disminuir el tamaño del catión A, se llegará a un punto

en el cual los cationes serán demasiado pequeños para mantenerse en contacto con los iones O en la estructura cúbica. Esto da lugar a que las ligaduras B-O-B se desalineen, rotando los octaedros  $\text{BO}_6$  con la finalidad de mantener la distancia entre los iones O y los cationes de los sitios A [26]. Para cuantificar esta distorsión en la ecuación anterior se debe introducir una constante  $t$  de la siguiente manera:

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

La constante  $t$  es conocida como el factor de tolerancia, fue definida por Goldschmidt en 1926 [27], y puede ser utilizada como una medida del grado de alejamiento de la estructura de una perovskita ideal cúbica. Así, al acercarse a la estructura cúbica, el valor del factor de tolerancia tiende a la unidad [28]. Esta transición de cúbica a ortorrómbica se muestra en la Figura 2.4. Las distorsiones de la perovskita que mantienen el número de coordinación con el oxígeno de los sitios A y B, involucran una inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$  y un desplazamiento correlacionado del catión A [21].



**Figura 2.4:** Distorsión de la estructura cúbica (a) a la ortorrómbica (b). El catión A se representa en azul, el catión B en amarillo y los octaedros se ilustran con sus caras y aristas definidas, sin explicitar los iones O.

El valor de la inclinación se relaciona con el tamaño de los cationes A y B, como lo cuantifica el factor de tolerancia. A medida que el radio del catión A decrece y/o se incrementa el del catión B, el factor de tolerancia disminuye. En la familia de las perovskitas, ésto viene asociado con la rotación de los octaedros que dan lugar a estructuras de menor simetría (en este caso da lugar a una estructura ortorrómbica de grupo espacial Pnma). Hines *et al.* han encontrado una correlación entre la estructura cristalina y el factor de tolerancia, sugiriendo que la perovskita cristalizará cúbica si  $0.9 < t < 1$ , mientras que para el rango  $0.75 < t < 0.9$ , lo hará en una estructura ortorrómbica [26].

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

En el caso de la manganita de valencia mixta objeto de esta tesis, el sitio B lo ocupa el manganeso (Mn), un metal de transición 3d. El sitio A es ocupado por un elemento perteneciente al grupo de tierras raras, el lantano (La) o un elemento alcalinoterreo, el estroncio (Sr). Por lo tanto, tenemos el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  y nos focalizamos en la composición  $x = 1/3$ . El catión La/Sr es similar en tamaño al anión oxígeno O, mientras que el Mn es un catión más pequeño VI-coordinado con el oxígeno. Los valores de los radios iónicos efectivos de los elementos presentes pueden verse en la Tabla 2.4, extraída de la Ref. [29].

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

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

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

El compuesto terminal sin dopaje  $\text{LaMnO}_3$  tiene una estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pbnm con un factor de tolerancia aproximadamente igual a 0.89). La celda unidad ortorrómbica está relacionada con la celda cúbica de la perovskita según  $a_0 = \sqrt{2}a_C$ ,  $b_0 = \sqrt{2}a_C$ ,  $c_0 = 2a_C$ . Los parámetros de red ortorrómbicos satisfacen la relación  $\frac{c_0}{\sqrt{2}} < a_0 < b_0$ . En cambio, el compuesto dopado  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cristaliza en una celda ortorrómbica distorsionada (grupo de simetría espacial  $D_{2h}^{16}$  - Pbnm) o romboédrica (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ) dependiendo del nivel de dopaje [30]. La distorsión introducida por el desajuste de tamaño del catión dopante se alivia mediante una rotación cooperativa de los octaedros  $\text{MnO}_6$  alrededor del eje [001] y una inclinación según el eje [110]. De esta manera, la cadena de octaedros enlazados por sus puntas forma una estructura en zigzag a lo largo de la dirección [001]. Los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  son desplazados de sus posiciones ideales de acuerdo a la distorsión de los octaedros. Debido a esta estructura en zigzag, la celda unidad debe duplicarse en su dimensión correspondiente al eje fuera del plano basal (eje  $c$ ) respecto a la estructura de la perovskita cúbica, para dar lugar a que se acomode la distorsión mencionada.

Un estudio exhaustivo de la compatibilidad estructural de las distorsiones en compuestos tipo perovskitas fue realizado por Glazer [31], quien además propuso una no-

tación que permite clasificar a toda la familia de compuestos en función de los ejes alrededor de los cuales se produce la inclinación. Dentro de esta clasificación, el compuesto  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  con celda romboédrica presenta rotaciones en contrafase a lo largo de los ejes cúbicos (de acuerdo a la notación de Glazer, grupo  $a^-a^-a^-$ ). El compuesto terminal  $\text{LaMnO}_3$ , en cambio, tiene rotaciones en fase y contrafase para los distintos ejes (grupo  $a^+b^-b^-$ ) [32].

## 2.3 Estructura electrónica

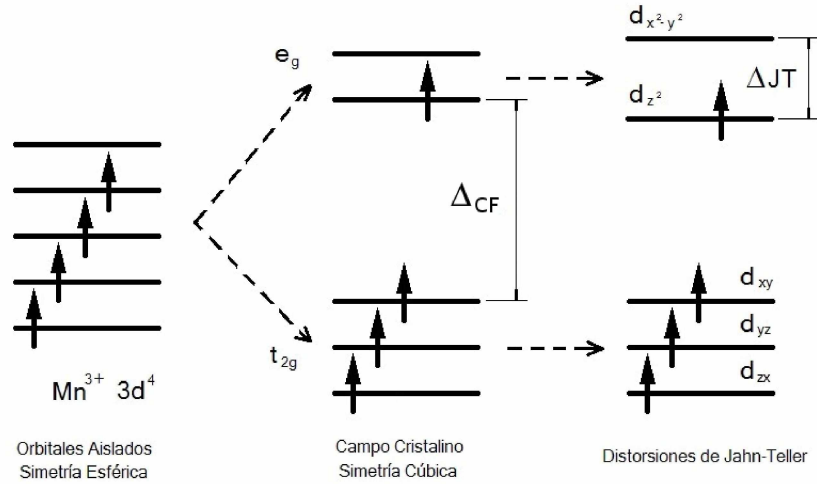
Los niveles electrónicos que participan activamente en la estructura electrónica de las manganitas son esencialmente aquellos provenientes de los orbitales  $d$  del Mn. En la estructura cúbica, los cinco estados de orbitales  $3d$  degenerados de un átomo aislado de Mn, se separan debido al campo cristalino en un triplete de menor energía (orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ ) a los que se refiere usualmente como orbitales  $t_{2g}$  y un doblete de mayor energía (orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) llamados  $e_g$ . En el caso de las manganitas dopadas, la valencia de los iones Mn puede ser  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$ , y como mencionamos anteriormente, la fracción relativa de cada uno de ellos está controlada por el dopaje del catión divalente ( $\text{Sr}^{2+}$ ).

Cuando la simetría cristalina es menor que la cúbica, la deformación de los octaedros conlleva la ruptura de la degeneración de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  como se ilustra en la Figura 2.5, para el caso del ion  $\text{Mn}^{3+}$ . El acoplamiento de Hund favorece la población de los niveles  $t_{2g}$  con tres electrones con espín paralelo, generando un estado de espín 3/2; mientras que el nivel  $e_g$  puede o no contener un electrón dependiendo de la valencia del ion Mn. La presencia de un electrón en el nivel  $e_g$  produce una deformación estructural que se puede analizar como una compresión o elongación axial del octaedro  $\text{MnO}_6$ . Este efecto está correlacionado con iones  $\text{Mn}^{3+}$ , y debido a que los octaedros comparten las esquinas para formar la red tridimensional, se conoce como distorsión Jahn-Teller (JT) cooperativa. El teorema de Jahn-Teller establece que un sistema que tenga un estado fundamental degenerado se deformará espontáneamente para disminuir su simetría a menos que la degeneración sea simplemente de espín [33]. Este teorema es aplicable a los iones  $\text{Mn}^{3+}$  e implica un desdoblamiento de los niveles  $e_g$ , disminuyendo la simetría de los orbitales  $3d$  de cúbica hacia ortorrómbica.

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

## 2.4 Interacciones magnéticas

Las propiedades magnéticas de las manganitas están gobernadas por interacciones de intercambio entre los espines del ion Mn. Existen dos tipos de interacciones de intercambio



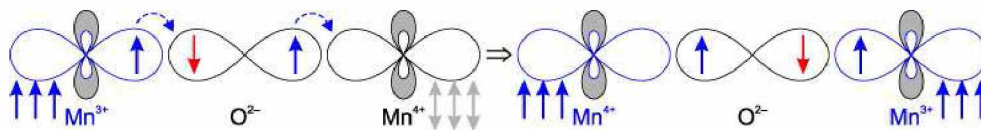
**Figura 2.5:** Desdoblamiento de los orbitales  $d$  bajo la influencia del campo cristalino ( $\Delta_{CF}$ ) y las distorsiones de Jahn-Teller ( $\Delta_{JT}$ ). Modificado de la Ref. [34].

magnético en las manganitas, conocidas como doble intercambio y superintercambio. Se considera que el orden magnético fundamental de las manganitas depende de la competencia entre éstas. En este marco, solamente presentamos de manera conceptual, las interacciones de doble intercambio.

El mecanismo de doble intercambio permite describir el movimiento de carga en las manganitas debido a la generación de un estado de espín polarizado e históricamente ha sido explicado de dos maneras diferentes. La primera versión de la teoría de doble intercambio<sup>†</sup> fue introducida por Zener [35–37] en 1951 y ofrece una descripción cualitativa del origen del ferromagnetismo, estableciendo que los electrones de conducción “recuerdan” su orientación de espín al moverse por el cristal.

En los óxidos de metales de transición (donde se incluye a las manganitas), estos electrones provienen de capas  $d$  incompletas. Supongamos tener un ion  $Mn^{3+}$  y otro  $Mn^{4+}$  conectados a través de un ion  $O^{2-}$  (el electrón  $e_g$  del ion  $Mn^{3+}$  contribuye a la conductividad del óxido); el espín de este electrón  $e_g$  será en primera medida paralelo a los espines de los electrones de las capas más internas de los orbitales  $t_{2g}$ , debido a las reglas de Hund. Si este electrón se mueve hacia el ion  $Mn^{4+}$  a través del  $O^{2-}$ , gracias a la hibridización de los orbitales ya mencionada, la energía total del sistema se incrementará debido al acoplamiento de Hund si el  $Mn^{4+}$  tiene una orientación de espín distinta. El resultado de esta interacción es que los electrones de conducción favorecen el ferromagnetismo para reducir su energía cinética. De esta manera, por ejemplo, la anomalía de la conductividad eléctrica en la fase ferromagnética [1] pudo ser explicada con éxito. Una transferencia esquemática se muestra en la Figura 2.6.

<sup>†</sup>La denominación “doble intercambio” se originó en el escenario propuesto por Zener, donde la transferencia de los electrones  $e_g$  del ion  $Mn^{3+}$  al  $Mn^{4+}$  fue primeramente considerado un proceso de una sola etapa. Sin embargo, un salto directo no es muy probable por la presencia del  $O^{2-}$  intermedio. Teniendo ésto en cuenta, Zener propuso que el proceso puede ser llevado a cabo por una transferencia de carga simultánea desde el ion  $O^{2-}$  al  $Mn^{4+}$ , y desde el  $Mn^{3+}$  al  $O^{2-}$  (es decir, es un doble intercambio de electrones con idéntico espín).



**Figura 2.6:** Mecanismo de doble intercambio entre los orbitales  $3d_{z^2}$  de iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , mediados por el orbital  $2p_z$  del ion  $O^{2-}$  (este caso se presenta en  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ). El orbital  $3d_{x^2-y^2}$  del  $Mn^{3+}$  se muestra sombreado de gris. El espín  $S = 3/2$  de los tres orbitales  $t_{2g}$  está simbolizado con una flecha triple. La interacción resultante es ferromagnética, vía el electrón itinerante del ion  $Mn^{3+}$ .

Un estudio de carácter más cuantitativo realizado por Anderson y Hasewaga [38], dentro del marco de la teoría de perturbaciones, introdujo el valor de la amplitud de la integral de salto, que reflejaba la movilidad electrónica. Propusieron además que la transferencia electrónica del  $Mn^{3+}$  al  $Mn^{4+}$  ocurría de una a la vez, no simultáneamente como sugería Zener. Un resultado fundamental de este modelo es la dependencia de la amplitud efectiva de la integral de salto con el ángulo  $\theta$  entre el espín de los electrones  $t_{2g}$  (considerados como espines clásicos) de los manganesos vecinos.

Los orbitales  $2p$  de los oxígenos son el medio intermediario de la transferencia electrónica entre manganesos, por lo tanto es intuitivo considerar que la amplitud de la integral de salto también debe depender del ángulo  $\gamma$  subtendido entre la unión Mn-O-Mn (debido a que la eficiencia en la transferencia de electrones depende de la superposición de los orbitales involucrados). La superposición se maximiza cuando  $\gamma=180^\circ$  debido a la linealidad de los orbitales  $2p$ . La importancia del ángulo  $\gamma$  conlleva la definición de un importante factor geométrico que ya ha sido mencionado, el factor de tolerancia. En general, la localización (carácter aislante) o la deslocalización (carácter metálico) de los electrones  $e_g$  influye en el valor de  $t$  al modificar la distancia promedio del enlace Mn-O (efectivamente, el dopaje químico modifica la red cristalina debido a la diferencia en el radio iónico del dopante).

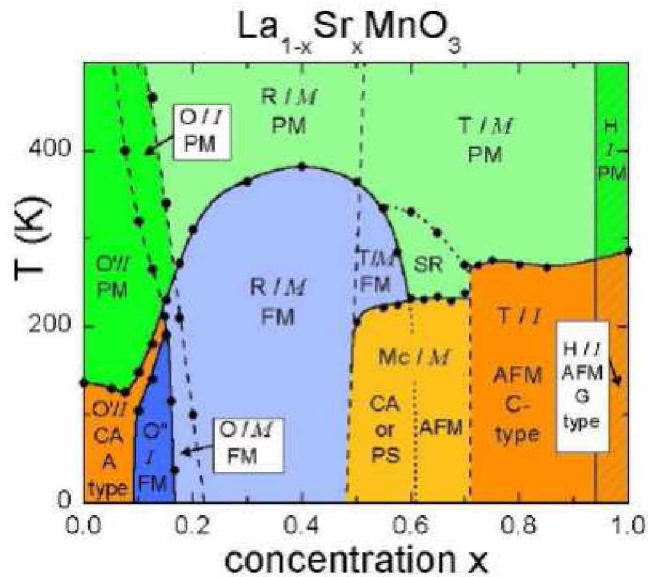
Un sistema con simetría cúbica resulta tener un valor del factor de tolerancia  $t = 1$  y  $\gamma=180^\circ$ . Al ubicar en un sitio A un catión de menor tamaño disminuye la distancia A-O y el efecto más notorio es la disminución del ángulo  $\gamma$ , acompañado de una disminución relativamente menor de la distancia Mn-O. Como fue discutido antes, esto reduce la probabilidad de transferencia de carga, lo que además es verificado experimentalmente [3, 39–41].

## 2.5 Diagrama de fases

Variando la composición del metal alcalinoterreo divalente en los sitios del ion  $La^{3+}$ , se obtiene un diagrama de fases con una gran variedad de estados de equilibrio. El estado fundamental de las manganitas depende básicamente de la proporción de dopantes y del promedio del radio iónico en los sitios cristalinos del  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  y del  $La^{3+}/Sr^{2+}$ . Se observan diferentes estados fundamentales para los diversos dopajes, que incluyen metales ferromagnéticos, aislantes antiferromagnéticos, aislantes ferromagnéticos, metales antiferromagnéticos, aislantes vítreos y aislantes magnéticos cantedos. El compuesto

alcanza un estado ferromagnético metálico debido al fenómeno de deslocalización de los electrones al moverse entre iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  vía los orbitales del oxígeno, conservando su espín, como lo explica el mecanismo de doble intercambio. Por lo tanto, las manganitas son materiales en los cuales los grados de libertad de carga, orbital y de espín, se encuentran fuertemente interrelacionados, dando lugar a una variedad de interesantes fenómenos que evidencian que la física involucrada es muy rica y compleja. Este hecho es evidente al observar un diagrama de fases de una manganita típica que muestra una gran variedad de estados de carga y magnéticos.

En la Figura 2.7 se presenta el diagrama de fases para el espectro completo de concentraciones de la manganita bajo estudio, como función del dopaje de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $0 < x < 1$  [42–44]. En un extremo del diagrama, el estado fundamental del compuesto terminal  $\text{LaMnO}_3$  es un aislante antiferromagnético tipo A (en el plano horizontal los espines están acoplados en forma ferromagnética, mientras que entre capas de la estructura ortorrómbica el acoplamiento es antiferromagnético). En el otro extremo, el compuesto terminal  $\text{SrMnO}_3$  presenta una estructura perovskita laminar. En la región de interés,  $x \approx 0.3$ , se presenta una región amplia con un régimen ferromagnético. Aquí, la estructura es romboédrica y se manifiesta el fenómeno de CMR. En general, la compleja secuencia de fases magnéticas que existe está considerablemente influenciada por las distorsiones cooperativas JT y por el ordenamiento orbital [45].



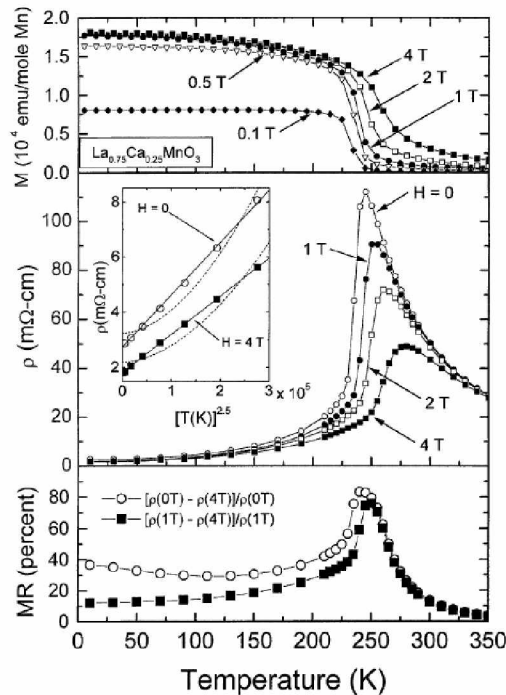
**Figura 2.7:** Diagrama de fases de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  para el rango completo de composiciones. Se indican las estructuras cristalinas (Jahn-Teller distorsionada ortorrómbica -  $\text{O}'$ , ortorrómbica -  $\text{O}$ , ortorrómbica con ordenamiento orbital -  $\text{O}''$ , romboédrica -  $\text{R}$ , tetragonal -  $\text{T}$ , monoclinica -  $\text{Mc}$ , y hexagonal -  $\text{H}$ ), así como las estructuras magnéticas (paramagnético -  $\text{PM}$ , orden de corto alcance -  $\text{SR}$ , canted order -  $\text{CA}$ , antiferromagnético -  $\text{AFM}$ , ferromagnético -  $\text{FM}$ , separación de fases -  $\text{PS}$ ) y los estados de conducción electrónicos (aislante -  $\text{I}$ , metálico -  $\text{M}$ ). Extraído de la Ref. [42].

## 2.6 Magnetorresistencia

Muchos materiales ferromagnéticos, incluidas las manganitas, revelan magnetorresistencia negativa intrínseca en las proximidades de sus transiciones ferromagnéticas, o sea cerca de la temperatura de Curie. Ésto se debe a que alrededor de una transición ferromagnética los electrones de conducción sufren procesos de dispersión por las fluctuaciones magnéticas. Si se aplica un campo magnético, las mismas son suprimidas y en consecuencia los procesos dispersivos se reducen; dando lugar a una disminución en la resistencia eléctrica. La magnetorresistencia (MR) se define como el cambio en la resistencia eléctrica que se aprecia por la imposición de un campo magnético externo, y se la expresa usualmente como un porcentaje relativo a un valor de referencia:

$$MR = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \times 100 \quad (2.3)$$

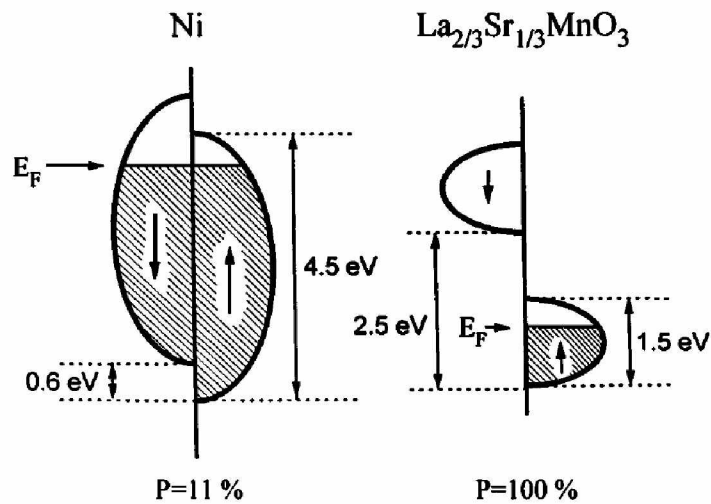
donde  $\rho_0$  es la resistividad sin campo aplicado y  $\rho_H$  es la resistividad con campo aplicado. En la Figura 2.8 se ve el fenómeno de magnetorresistencia, o sea el efecto del campo magnético en la resistividad, que se produce en un rango de la transición metal-aislante.



**Figura 2.8:** Cuadro superior: Magnetización en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  para distintos valores de campo. Cuadro central: Resistividad en función de la temperatura. Cuadro inferior: Magnetorresistencia en función de la temperatura. Los símbolos vacíos corresponden al comportamiento de bajo campo y los símbolos llenos reflejan el comportamiento a alto campo. Reproducido de la Ref. [39]

## 2.7 Polarización de espín

En los metales ferromagnéticos  $3d$  como Fe o Ni, ambas bandas de espín (*up* y *down*) están ocupadas, y así ambos tipos de portadores de carga (mayoritarios y minoritarios) contribuyen a la conducción eléctrica. En el caso de las manganitas en este rango de composición, el canal *down* se encuentra por encima de la energía de Fermi y completamente vacío a  $T = 0K$ , presentando un comportamiento denominado medio-metálico (Figura 2.9). En los metales, la polarización en espín de la corriente no supera el 40% [46], mientras que en  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  se han medidos valores cercanos al 100% [47–49]. Esta particularidad hace que las manganitas con comportamiento medio-metálico sean candidatas ideales para aplicaciones en espintrónica y ha motivado la exploración de muy diversos dispositivos [50, 51].



**Figura 2.9:** Densidad electrónica de estados a  $T = 0K$  del Ni (a) y de la manganita medio-metálica  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Reproducido de Hwang et al. [52]

## 2.8 Vacancias de oxígeno

### 2.8.1 Generalidades

La presencia de vacancias de oxígeno es una causa posible de la modificación de las propiedades magnéticas y a su vez modula propiedades como la conmutación resistiva [53]. En el caso de las películas delgadas de óxidos complejos, es esperable que las vacancias de oxígeno introduzcan distorsiones importantes de la red cristalina acompañadas de cambios en la valencia de los iones involucrados; influenciando a su vez las propiedades de transporte y magnéticas de los mismos [54]. Tanto el ángulo de enlace Mn-O-Mn como la longitud del mismo, parámetros que determinan las propiedades de transporte y la magnetorresistencia, son fuertemente dependientes de la presencia de vacancias de oxígeno y de su concentración. Se ha reportado también que las vacancias de oxígeno podrían desplazar la banda de valencia y disminuir tanto la polarización en espín como

la conductividad de las manganitas [55–57]; lo cual debería ser tenido en cuenta para sus aplicaciones en dispositivos tecnológicos.

La difusión del oxígeno en las perovskitas requiere de un mecanismo de transferencia de vacancias [58–61]. El ion oxígeno es demasiado grande para moverse por sitios intersticiales dentro de la estructura compacta de la perovskita y es necesario un sitio vacante a donde desplazarse. Por ésto, la formación de vacancias es un requisito fundamental para los mecanismos de difusión y adquiere relevancia en aplicaciones como cátodos de SOFC's [62].

### 2.8.2 Energía de formación

La formación de una posición que no es ocupada por ningún átomo, es decir una vacancia, tiene un costo energético debido a la ruptura de enlaces, denominado energía de formación  $E_{for}$ . Esta cantidad se puede estimar a partir de la energía del cristal que contiene una vacancia (o sea, un átomo menos que el cristal ideal que consta de  $N$  átomos), denotada como  $E_{(N-1)}$ , menos la energía de un número igual de átomos en un cristal perfecto  $E_{0(N)}$ , sumada a una energía de referencia dada por el potencial químico del oxígeno (en nuestro caso estamos considerando un reservorio infinito, donde el potencial químico está dado por la mitad de la energía de la molécula de oxígeno). Igualmente, se podría considerar un reservorio de electrones, dando lugar a defectos con diferentes estados de carga. Como el sistema es metálico, nosotros podemos asumir que el potencial electrónico está definido por el nivel de Fermi ( $\mu_e = \epsilon_F$ ). Por lo tanto, la energía de formación resulta:

$$E_{for} = E_{(N-1)} - E_{0(N)} + 1/2E_{O_2} \quad (2.4)$$

donde  $E_{0(N)}$  es la energía del estado fundamental de un cristal constituido por  $N$  átomos en sus posiciones ideales.

# Capítulo 3

## Marco teórico

### 3.1 Introducción

En este capítulo se desarrollan algunas de las ideas fundamentales de la teoría del funcional de la densidad (DFT, de sus siglas en inglés). El objetivo no es presentar una derivación completa del formalismo matemático involucrado sino exponer, clara y brevemente, las ecuaciones y consideraciones básicas más importantes de esta teoría. Una vez presentadas las bases de la metodología, se establecen los criterios que fueron necesarios definir para la caracterización de las estructuras estudiadas en esta tesis.

### 3.2 Métodos *Ab-initio*

En las últimas décadas se ha demostrado que los cálculos basados en la DFT [63, 64] constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales reales. Los llamados cálculos de primeros principios (es decir, que no requieren parámetros empíricos como datos de entrada) que aplican esta teoría, se basan en la idea central de la DFT de que las propiedades electrónicas pueden escribirse como funcionales únicos de la densidad del estado fundamental.

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

Diversos métodos permiten elegir funciones para formar su base de manera diferente. Cada método posee sus ventajas, como la de ajustarse mejor para la descripción de un problema en particular, o la de proveer información muy precisa acerca de un sistema. Las desventajas principalmente se encuentran relacionadas con los costos computacionales que involucran. En esta tesis mostramos las principales características del método de funciones

localizadas, ya que es el empleado en nuestros cálculos. Cabe aclarar que en los códigos de cálculo que hacen uso de una combinación lineal de ondas planas para expandir las funciones de onda, se requiere un trabajo computacional en describir el espacio vacío necesario para modelar una superficie. Al utilizar bases localizadas, las funciones de onda se anulan para valores mayores que un radio de corte predeterminado y aumentar el espacio vacío no implica mayor costo computacional.

Existen distintos códigos que utilizan pseudopotenciales y para el sistema bajo estudio utilizaremos el SIESTA [65], que usa una base formada por la combinación lineal de orbitales atómicos para describir los orbitales de valencia. La naturaleza localizada de la base y la descripción con pseudopotenciales, permite resolver sistemas con mayor número de átomos que los códigos *all electron*. El código SIESTA es muy flexible y permite simulaciones rápidas utilizando una base mínima y cálculos muy precisos utilizando bases de polarización múltiple, dependiendo de la precisión deseada y de los recursos computacionales de que se dispone. Otra ventaja que ofrece este programa, al igual que todos los que utilizan una base de orbitales atómicos, es que facilita enormemente el análisis de los resultados desde un punto de vista químico.

### 3.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

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

$$H = T + V_{ee} + V_{ion} \quad (3.1)$$

donde  $T$  es la energía cinética de los electrones de masa  $m$ ,  $V_{ee}$  es la repulsión Coulombiana entre electrones y  $V_{ion}$  es la atracción electrostática entre iones y electrones, considerando las posiciones fijas de los núcleos  $\vec{r}_A$ .

### 3.4 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad, originalmente formulada por P. Hohenberg y W. Kohn [63], es una formulación equivalente a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y es la base de los métodos actuales de cálculo de estructura electrónica de primeros principios. Los autores mostraron que la densidad de partículas en el estado fundamental de un sistema cuántico de muchos cuerpos podía ser considerada como una variable básica y las propiedades del sistema podían escribirse como funcionales únicos de la misma. Esta

formulación se aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , donde el Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (3.2)$$

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

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (3.3)$$

donde el índice  $i$  se refiere a los electrones del sistema,  $m$  es la masa del electrón y  $p_i$  su momento. La interacción electrón-electrón se describe como:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

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

$$V_{ion} = \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (3.5)$$

reemplazando estos términos en la ecuación (3.2) tenemos que  $H$  se escribe como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (3.6)$$

Resolver de manera directa la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano del sólido (3.6) es una tarea colosal, pero P. Hohenberg y W. Kohn propusieron una alternativa para la solución del estado fundamental, considerando que los electrones que interactúan están moviéndose inmersos en el campo potencial creado por los iones  $V_{ion}$ . Ellos establecieron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica y puede ser escrito como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ion}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.7)$$

en la cual  $F[\rho]$  es un funcional universal pero desconocido que depende sólo de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  y no del potencial  $V_{ion}(\vec{r})$ . La densidad electrónica se define de la siguiente manera:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.8)$$

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

Además demostraron que el funcional energía total obedece un principio variacional, es decir que es minimizado en la densidad del estado fundamental  $\rho_0$ :

$$E[\rho] > E[\rho_0] = E_0 \quad \implies \quad \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (3.9)$$

donde  $E[\rho]$  representa la energía evaluada en una densidad que no es la del estado fundamental.  $\rho_0$  y  $E_0$  indican la densidad electrónica y la energía del estado fundamental, respectivamente.

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

### 3.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los trabajos de P. Hohenberg y W. Kohn no dan ninguna guía para construir el funcional de energía, pero posteriormente W. Kohn y L. Sham desarrollaron un formalismo en el cual se reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partículas independientes en un potencial efectivo. Ésto permitió que la teoría del funcional de la densidad sea en la actualidad el método más usado para el cálculo de propiedades electrónicas. Dentro de este formalismo, el funcional de energía se escribe de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int V_{ion}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (3.10)$$

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

Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán encontrando el mínimo de esta expresión con respecto a la densidad  $\rho(\vec{r})$ . La forma más usual de hacerlo es usando el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. Sham [64], en el cual el problema de muchos cuerpos se reduce formal y exactamente al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo  $V_{ef}$  que deben ser resueltas autoconsistentemente y cuyo resultado es la densidad electrónica solución del problema. Ellas son:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, \rho) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

con

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\vec{r}, \rho] \quad (3.12)$$

en la cual escribimos la densidad electrónica como  $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$  y el potencial de correlación e intercambio como  $v_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$ .  $\psi_i(\vec{r})$  es la función de onda de un electrón del sistema y  $|\psi_i(\vec{r})|^2$  indica la probabilidad de encontrar al mismo en el punto  $\vec{r}$ .

En materiales cristalinos, el teorema de Bloch provee una mayor simplificación ya que la densidad de carga tiene la periodicidad de la red. Ésto permite construir funciones de Bloch que, para diferentes vectores de onda  $k$ , estén acopladas sólo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad, pudiéndose resolver ecuaciones independientes para cada uno de los puntos de la primera zona de Brillouin, que combinadas, se emplean para construir la densidad total.

### 3.4.2 Aproximación de la Densidad Local

Hasta aquí el problema fue tratado en forma exacta, pero hay un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham (3.11), la energía de intercambio y correlación. Para tenerla en cuenta se realizan distintas aproximaciones, con diferentes rangos de validez. Una de las más usuales es la llamada aproximación de la densidad local (LDA). En las ecuaciones de Kohn-Sham se separa explícitamente la energía cinética de la partícula independiente y los términos de Hartree de largo alcance, de forma que el funcional de correlación e intercambio pueda ser razonablemente aproximado a un funcional local de la densidad. En esta aproximación, se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.13)$$

donde  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  es, en cada punto  $\vec{r}$ , la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad electrónica. Esta aproximación es exacta en el límite de un gas de electrones libres con densidad uniforme, y uno espera que esta aproximación también funcione razonablemente bien para sistemas con una densidad lentamente variable.

### 3.4.3 Aproximación de Gradientes Generalizados

Con el objetivo de mejorar la descripción para las inhomogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por la LDA), se introduce una aproximación conocida como aproximación de los gradientes generalizados (GGA) y consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación ha

sido muy exitosa mejorando algunas características de la LDA. La idea básica de GGA es expresar la energía de intercambio y correlación en la siguiente forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.14)$$

donde la función  $F_{xc}$  es tal que debe satisfacer un número de condiciones formales para el agujero de intercambio y correlación, tales como reglas de suma, decaimientos de largo alcance, etc. Para esto no hay una única receta y naturalmente, no todas las propiedades formales pueden ser tenidas en cuenta al mismo tiempo, lo que permite definir diferentes formulaciones del funcional [66].

### 3.4.4 Funciones Base

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_{kn}^n \phi_{kn}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Al reemplazar la expresión (3.15) en las ecuaciones de Kohn-Sham (3.11) se llega a un problema para los autovalores  $\epsilon_{kn}$  y coeficientes de expansión  $c_{kn}^n$ :

$$(H_k - \epsilon_{kn} S_k) c_{kn}^n = 0 \quad (3.16)$$

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

$$H_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) H \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.17)$$

$$S_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.18)$$

### 3.4.5 Funciones Localizadas

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

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = R_{lm}(|\vec{r}_I|) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (3.19)$$

donde  $r_I$  indica la posición del átomo  $I$ ;  $l$ , el momento angular;  $m$  la proyección del momento angular y  $n$  es un índice adicional para describir la parte radial (la función radial se anula para  $|\vec{r}| > |\vec{r}_c|$ ).

Es importante destacar que si las funciones radiales son elegidas apropiadamente, se necesitará un número muy pequeño de funciones para construir una base con la cual se pueda describir el sistema en forma muy precisa. Además, ésto trae consigo una reducción considerable de los tiempos de procesador y de la cantidad de memoria necesaria para alcanzar la convergencia del sistema.

Este método también permite la interpretación física de los resultados en forma directa como por ejemplo, análisis de población, densidad de estados proyectada, etc. Sin embargo, el método descrito presenta la desventaja de no poseer una forma sistemática de alcanzar la convergencia, es decir no hay una única manera de ampliar la base con la que se está describiendo el sistema. Por ello, suele ser necesario tiempo y esfuerzo considerables, tanto computacional como humano, para encontrar una base apropiada para la descripción del sistema y no hay una única manera de hallar las funciones que formarán la base. Es importante mencionar que las bases y pseudopotenciales para los átomos de La, Sr, Mn y O, ya han sido desarrollados para su aplicación a otros sistemas que involucran manganitas [67].

## 3.5 Orbitales flotantes

Para simular un sitio vacante en una estructura cristalina, explícitamente se debe eliminar el átomo que originalmente ocupaba dicha posición, y para compuestos iónicos también debe analizarse el estado de carga de la vacancia, en el caso de que haya estados electrónicos asociados a la misma. Al emplear un código computacional que utiliza como base un conjunto de funciones orbitales localizadas que se anulan para una distancia mayor que un radio de corte predeterminado, es factible que estados localizados en la vecindad del sitio vacante no puedan ser bien reproducidos, si se elimina la base de funciones de onda localizadas cerca de la vacancia. El código SIESTA incluye una alternativa que consiste en colocar un átomo ficticio en la posición de la vacancia (denominado orbital flotante). Este procedimiento implica eliminar el átomo y su descripción del carozo (pseudopotencial), manteniendo el conjunto de funciones de onda atómicas que conforman la base, sin necesidad de incluir los correspondientes electrones de valencia; manteniendo la neutralidad del sistema. Esta técnica permite tener una mejor descripción de la relocalización de la carga eléctrica que se produce en el sistema debido a la vacancia.

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

Capítulo 5.

### 3.6 Detalles del cálculo

En esta sección describimos las celdas utilizadas en las simulaciones llevadas a cabo en esta tesis y los parámetros estructurales que han sido necesario definir para caracterizar las mismas.

Se han construido celdas de volumen, con periodicidad en las tres direcciones espaciales en un rango de composición alrededor de  $x = 1/3$ ; y se han construido *slabs* para el estudio de las propiedades de superficie con dos espesores distintos, referidos de ahora en adelante como *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas y *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas. Para todos los casos empleamos el código SIESTA [65] dentro de la aproximación GGA [68], usando el funcional de intercambio y correlación WC [69] (Wu-Cohen, modificación del funcional PBE [68]). Se emplearon pseudopotenciales no locales del tipo Troulliers-Martins [70], que conservan la norma y los cuales son factorizados según el método de Kleinman-Bylander [71]. Se consideran además, efectos relativistas en la generación del pseudopotencial. Tanto los pseudopotenciales como las bases usadas en esta tesis fueron desarrollados y optimizados en la Ref. [67].

El análisis estructural realizado se basa en la medición de determinados parámetros geométricos que generalmente son utilizados por la comunidad científica para caracterizar la estructura cristalina de las manganitas. La caracterización se realizó tanto para las celdas de volumen como para los *slabs*, previa optimización de las estructuras mediante relajación de las posiciones atómicas (el valor de corte de la fuerza se estableció en  $0.04 \text{ eV}/\text{Å}$  para todas las estructuras), tanto para el caso sin vacancias de oxígeno como para el caso de una vacancia de oxígeno en diversas capas atómicas de los *slabs*. También se efectuaron las medidas en presencia de los orbitales flotantes, cuya finalidad es la mejora de la base para la descripción de los estados electrónicos superficiales, con el objetivo de determinar la influencia de este artificio en las propiedades estructurales. Los valores obtenidos para las mediciones hechas sobre las celdas de volumen permitirán confirmar el tamaño adecuado para los *slabs* empleados para describir la superficie.

### 3.7 Parámetros estructurales

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

Pueden enumerarse dos consecuencias que ocurren debido al dopaje con el ion divalente  $\text{Sr}^{2+}$ . En primer lugar, tiene un radio atómico diferente al ion  $\text{La}^{3+}$ , lo que da lugar a la distorsión geométrica de la estructura. En segundo lugar, posee una carga eléctrica mayor que el ion  $\text{La}^{3+}$ , lo que conlleva a la modificación del estado de valencia del ion Mn, pasando de la totalidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  en el compuesto terminal  $\text{LaMnO}_3$  a una relación entre iones  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  proporcional al valor del dopaje en la composición con el

metal divalente (para nuestro caso  $x = 1/3$ ). La existencia de ambos estados de oxidación del Mn es el elemento determinante del mecanismo de doble intercambio, el cual explica el estado fundamental ferromagnético en esta región del diagrama de fases.

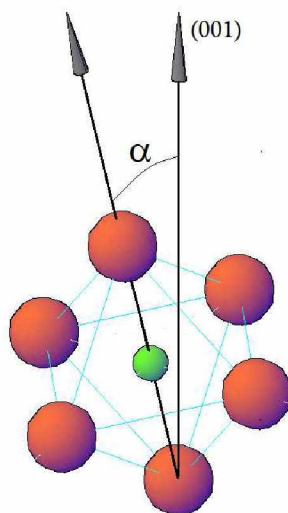
Teniendo en cuenta estos factores, es importante caracterizar la geometría del octaedro de oxígenos mediante parámetros estructurales como la inclinación de su eje con respecto de la normal al plano del *slab*, el desplazamiento del ion Mn del baricentro del octaedro, el ángulo medido tomando como átomo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

### 3.7.1 Ángulo de inclinación del octaedro $\text{MnO}_6$

Este ángulo caracteriza la distorsión de la estructura cristalina que ocurre al existir una diferencia entre el tamaño de los cationes dopantes (en este caso la diferencia entre el radio iónico del  $\text{La}^{3+}$  y del  $\text{Sr}^{2+}$ ). Esta distorsión se manifiesta como una inclinación de los octaedros formados por los oxígenos que contienen al metal de transición en su centro (ion Mn) con respecto al eje vertical [001] de la celda que denominaremos eje  $z$ . Existen diferentes criterios en la literatura para definir este ángulo, teniendo en cuenta que los octaedros están deformados y no son estrictamente regulares y que la posición del ion Mn no coincide exactamente con el baricentro del mismo. Esta definición no es trivial, y en este trabajo se ha optado por utilizar dos formas de cuantificar la distorsión.

La primera opción es considerar la línea que une los oxígenos extremos (superior e inferior) que conforman el octaedro y definir el ángulo denominado  $\alpha$ , subtendido entre este vector y el vector [001], como se aprecia en el esquema de la Figura 3.1. Este criterio tiene la desventaja que no permite definir el ángulo de inclinación para una superficie con un plano terminal  $\text{MnO}_2$  (para todos los casos de cálculo en esta tesis los *slabs* se construyeron simétricos y con planos terminales  $\text{MnO}_2$  en ambas interfaces, apoyándose en la evidencia empírica sobre películas delgadas crecidas artificialmente [72]), ya que no se puede definir un octaedro sino solamente una pirámide de base tetragonal. Los valores para las superficies, fueron entonces calculados usando como vector el definido por el ion O situado en el vértice de la pirámide y el ion Mn. Debe tenerse en cuenta que, como generalidad luego de la relajación de la estructura atómica, el manganeso no se ubica sobre la línea que une los oxígenos apicales.

La segunda opción es considerar el plano que definen los cuatro iones O que se encuentran en el plano atómico  $\text{MnO}_2$ . Un vector normal al plano antedicho y el vector [001] definen el ángulo  $\beta$ , que puede tomarse para caracterizar la inclinación del octaedro, como se esquematiza en la Figura 3.2. Esta manera de definir la inclinación permite tener un valor para las superficies que coincida con el criterio usado en todas las capas atómicas, pero no está exento de falencias, ya que también generalmente ocurre que los cuatro iones O no son coplanares. Una solución posible es definir un plano que minimice la sumatoria del cuadrado de las distancias de cada uno de los iones, lo que conlleva a tener que resolver un sistema no lineal de ecuaciones acopladas y por lo cual no fue adoptada; mientras que otra forma es definir distintos planos tomando grupos de tres iones oxígeno, medir



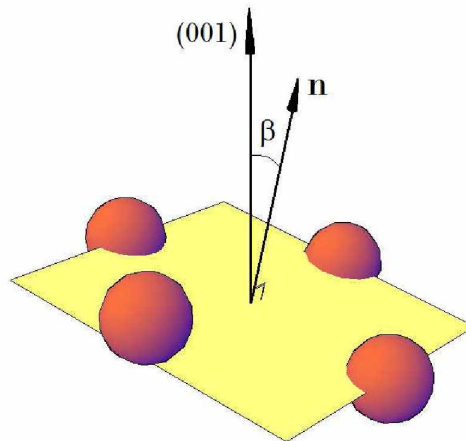
**Figura 3.1:** En la figura se representa el octaedro formado por iones oxígeno en sus vértices (esferas grandes rojas), que contiene al catión Mn en su centro (esfera pequeña verde). Los cationes La y Sr no se grafican por simplicidad. Suponemos que el octaedro es regular. Entre sus vértices extremos superior e inferior se define un vector que forma un ángulo  $\alpha$  con el vector  $[001]$ , coincidente con el eje vertical de la celda.

la distancia al ion oxígeno remanente y tomar como plano de referencia la combinación que haga mínima esta distancia ( $\Delta O = \min$ ). Se adoptó este criterio para calcular los ángulos de inclinación de los octaedros respecto a la vertical. Teniendo esta información, es posible también medir la distancia perpendicular del ion Mn al plano considerado y así cuantificar el *buckling*, que se origina debido a que el ion Mn no se encuentra coplanar a los oxígenos. En la sección siguiente describimos este parámetro.

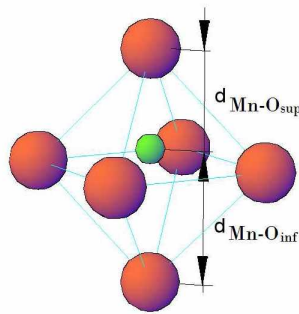
### 3.7.2 *Buckling* del ion Mn

Este parámetro mide cuán desplazado del centro geométrico del octaedro se encuentra el ion Mn. Este desplazamiento también se reporta en la literatura [73], y observamos que el mismo se produce para todos los iones Mn del plano atómico  $\text{MnO}_2$ , en forma prácticamente perpendicular a este último.

En este caso también existen diferentes definiciones, el primer criterio es tomar como valor de *buckling* la diferencia de las distancias calculada entre el ion Mn y el ion O superior e inferior respectivamente como se muestra en la Figura 3.3, es decir,  $\Delta Mn = \frac{1}{2}(d_{Mn-O_{sup}} - d_{Mn-O_{inf}})$ . Esta metodología tiene la ventaja de indicar, sencilla y cuantitativamente, en qué sentido y cuánto se desplaza el ion Mn. Los resultados muestran que el corrimiento se produce siempre acercándose a la superficie (para la terminación  $\text{MnO}_2$ ), validando resultados obtenidos en trabajos previos [73]. Esta distancia euclidiana también se compara con un *buckling* medido a partir de la diferencia de las coordenadas del eje  $z$  de los mismos átomos intervinientes. Con este criterio de medición, al igual que en el caso anterior, no es posible determinar el *buckling* de los iones Mn de la superficie en el caso de los *slabs*, por lo cual no será tenido en cuenta en los resultados del Capítulo 5.



**Figura 3.2:** En la figura se representa el plano atómico  $MnO_2$  formado por iones oxígeno (esferas grandes rojas), que contiene al catione Mn en su centro (no dibujado para claridad del gráfico). El vector normal al plano  $n$  y el vector  $[001]$  definen el ángulo denominado  $\beta$ . Se trata de mostrar además que sólo tres oxígenos pertenecen al plano utilizado como referencia.

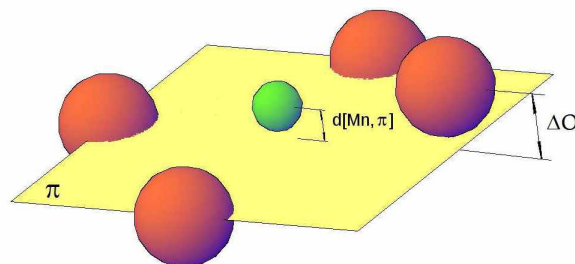


**Figura 3.3:** En la figura se representa el octaedro formado por iones oxígeno en sus vértices (esferas grandes rojas), que contiene al catione Mn en su centro (esfera pequeña verde). Los cationes La y Sr no se grafican por simplicidad.

El segundo criterio emplea el mismo plano de referencia utilizado en la medición de la inclinación del octaedro (ver Sección 3.7.1) y considera el *buckling* como la distancia absoluta del ion Mn a dicho plano ( $d[Mn, \pi]$ , ver Figura 3.4). La ventaja de este criterio es que permite obtener un resultado para los átomos de Mn en el caso de una superficie, la desventaja surge cuando los oxígenos no se encuentran en el mismo plano. En este caso existe una ambigüedad en la definición que se estudiará en cada caso particular.

### 3.7.3 Ángulo de enlace Mn-O-Mn

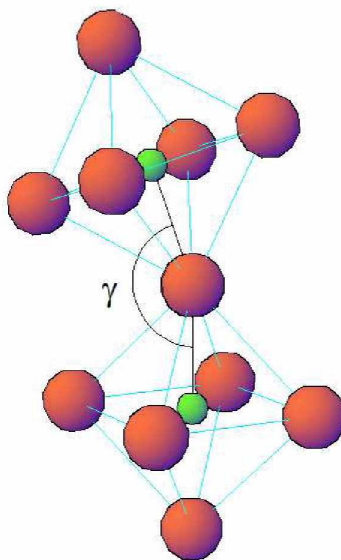
Otra medida estructural alternativa lo constituye el valor del ángulo subtendido entre iones Mn-O-Mn. Este ángulo, en una estructura cúbica ideal es  $\gamma = 180^\circ$ . Cuando existe una distorsión, como en el caso de las manganitas con dopaje, este ángulo está comprendido en el rango  $150^\circ < \gamma < 180^\circ$ . La distorsión afecta a la estructura electrónica, en la banda surgida de la hibridización de los niveles  $p$  del oxígeno y los  $e_g$  del manganeso. El solapamiento de estos orbitales decrece con la distorsión y la relación entre el ancho de



**Figura 3.4:** En la figura se representa el plano atómico  $MnO_2$  formado por iones oxígeno (esferas grandes rojas), que contiene al catión  $Mn$  en su centro (esfera pequeña verde). Como se explicó anteriormente, el plano  $\pi$  cumple la condición de minimizar la distancia al oxígeno que no pertenece al plano. El buckling está medido a partir de la distancia  $d[Mn, \pi]$ .

banda electrónico  $W$  y el ángulo de enlace  $\gamma$  se ha estimado como  $W \propto \cos^2(\gamma)$  [10].

En este trabajo, se optó por la medición directa de los valores del ángulo de enlace Mn-O-Mn, utilizando la información de las coordenadas atómicas relajadas para todas las variantes consideradas. Cada ion  $Mn$  se encuentra VI-coordinado en la estructura, por ende existe la posibilidad de la determinación de tres ángulos de enlace distintos; sin embargo se decidió solo realizar la medición del enlace Mn-O-Mn en la dirección del eje  $z$ , perpendicular a los planos atómicos  $MnO_2$  y  $La/SrO$  debido a que nos focalizamos en el comportamiento de los orbitales con componentes perpendiculares al plano superficial. Un esquema se puede ver en la Figura 3.5



**Figura 3.5:** En la figura se representa el octaedro formado por iones oxígeno en sus vértices (esferas grandes rojas), que contiene al catión  $Mn$  en su centro (esfera pequeña verde). Los cationes  $La$  y  $Sr$  no se grafican por simplicidad. Al existir una rotación de los octaedros el ángulo medido entre iones  $Mn$ , considerando al ion  $O$  común a ambos octaedros como central, se verifica que  $\gamma < 180^\circ$ .

# Capítulo 4

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

### 4.1 Introducción

En este capítulo exploramos las propiedades de volumen de las manganitas, como plataforma para abordar luego, el estudio de las superficies. En particular, caracterizamos los parámetros estructurales presentes en la estructura en volumen, los cuales servirán como referencia posterior para validar la modelización de los *slabs* en el Capítulo siguiente. Exploramos también las densidades de estado para analizar los orbitales involucrados en este caso. Finalmente, introducimos vacancias para obtener el valor de la energía de formación en el caso del volumen y poder interpretar luego los resultados que involucran la influencia de la superficie.

### 4.2 Celdas

En esta sección describimos las diferentes celdas utilizadas para simular diversas estequiometrías de la manganita LSMO, en su fase de volumen.

Los parámetros estructurales fueron extraídos de la ICDS (*Inorganic Crystal Structure Database*) [74] y corresponden a una estequiometría  $x = 0.33$ , es decir al compuesto  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Tomando esta referencia, nos hemos propuesto investigar un rango de composiciones acotado a la cercanía de la estequiometría ideal objeto de esta tesis, con la finalidad de estudiar la influencia del dopaje dentro de una zona homogénea del diagrama de fases. Como es esperable, fue necesaria la relajación de las posiciones atómicas experimentales para ajustarse al nivel de aproximación dado por la DFT.

Hemos empleado una celda pseudocúbica que cumple la condición de respetar la simetría  $R\bar{3}c$  y ajustar las distorsiones de los octaedros. La misma hace uso de 40 átomos en total, y con este número de elementos es posible modelar el dopaje  $x = 0.25$  y  $0.375$ . Sin embargo, para llegar al valor  $x = 1/3$  se necesita expandir la celda en el eje  $z$ , dando lugar a una celda que contiene 120 átomos en total. Es importante notar que tomar una celda de este tamaño permite, además, lograr reproducir la misma distribución de iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  que luego se tomarán para el estudio de superficies en el Capítulo 5.

A continuación se presenta la Tabla 4.1, en donde se listan las diferentes celdas men-

cionadas que fueron utilizadas en las simulaciones. En la misma se detalla el tamaño de la celda; composición, o sea el porcentaje de dopante y el número de átomos de la celda.

Composición	Número de átomos	Dopaje
La <sub>5/8</sub> Sr <sub>3/8</sub> MnO <sub>3</sub>	40	x=0.375
La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	120	x=0.333
La <sub>3/4</sub> Sr <sub>1/4</sub> MnO <sub>3</sub>	40	x=0.250

**Tabla 4.1:** *Parámetros de las celdas utilizadas en las simulaciones. Se detalla el compuesto, el número de átomos y el dopaje en cada caso.*

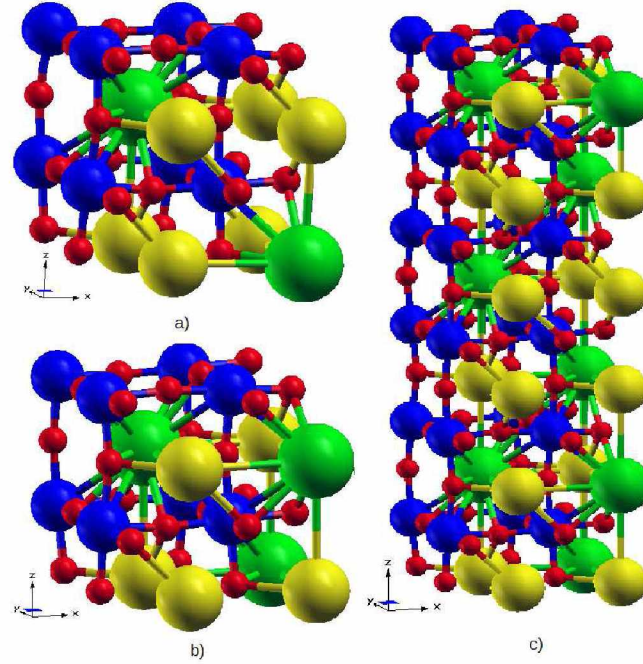
Todas las estequiometrías propuestas comparten características similares en el diagrama de fases de las manganitas, o sea son compuestos ferromagnéticos metálicos y por ende, utilizamos la misma metodología de cálculo y aproximaciones, lo cual a su vez nos asegura la obtención de resultados comparables. La ventaja de trabajar con las celdas de menor tamaño es optimizar los tiempos de cálculo, y dado que nos encontramos en las cercanías de la estequiometría ideal ( $x = 1/3$ ), justificamos su empleo para obtener resultados rápidos y orientadores en una primera instancia.

Por otro lado, este procedimiento también nos ha permitido hacer un estudio de la influencia del dopante en características tales como la distorsión estructural, que es un fenómeno de mayor escala energética que el orden magnético. Para lograr la misma composición y distribución aleatoria del dopante en el volumen, permitiendo una comparación fidedigna con los *slabs* construidos para el análisis superficial se tuvo que recurrir, como hemos mencionado, a una celda de 120 átomos, la cual infiere mayor uso computacional. En la Figura 4.1 se muestran las celdas empleadas.

### 4.3 Metodología de cálculo

Para el cálculo de las manganitas empleamos el código SIESTA [65] dentro de la aproximación GGA [68] (aproximación de gradientes generalizados), usando el funcional de intercambio y correlación WC [69] (Wu-Cohen, modificación del funcional PBE). Debemos considerar que las manganitas pertenecen al grupo de sistemas con “electrones fuertemente correlacionados”, y es sabido que las características electrónicas de determinadas fases demandarían la consideración mucho más explícita y detallada del término de intercambio no local (regla de Hund para los orbitales  $d$  incompletos de los iones Mn) que la proporcionada por los métodos actuales de GGA. LaSrMnO<sub>3</sub>, sin embargo, es metálico en el rango de composiciones de este estudio y por ende factible de una descripción de Kohn-Sham, como ha sido demostrado por Pickett [75].

Se emplearon pseudopotenciales no locales del tipo Troulliers-Martins [70], que conservan la norma y los cuales son factorizados según el método de Kleinman-Bylander [71]. Se consideran además, efectos relativistas en la generación del pseudopotencial. Tanto los pseudopotenciales como las bases usadas en esta tesis fueron desarrollados y optimizados en la Ref. [67]. El pseudopotencial del Mn fue generado usando la configuración atómica



**Figura 4.1:** Celdas empleadas en las simulaciones para la fase en volumen de la manganita con vacancias. (a)  $\text{La}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{MnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$  y (c)  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . En todos los casos las esferas rojas pequeñas representan átomos de oxígeno, las esferas azules átomos de manganeso, las verdes los cationes estroncio y finalmente las esferas amarillas los átomos de lantano. Las líneas que conectan los átomos ayudan a una mejor visualización de la geometría.

$3s^23p^63d^54f^0$  con radios de corte 1.39, 1.88, 1.48 y 1.88 para los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , respectivamente. En el caso del oxígeno, se utilizó la configuración  $2s^22p^43d^04f^0$  con radios de corte igual a 1.14 para cada uno de los canales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ . Para el Sr, la configuración de valencia para el pseudopotencial es  $4s^24p^6$  (el radio de corte es 1.49 para ambos casos)  $4d^04f^0$  (con radio de corte 1.99). El pseudopotencial del La fue generado usando la configuración atómica  $5s^25p^65d^04f^0$  con radios de corte 1.83, 2.19, 3.06 y 1.39 para los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , respectivamente. Para el Mn, La y Sr se consideraron efectos relativistas, pero se descartaron interacciones espín-órbita. En estos tres pseudopotenciales, también se incluyeron estados tipo *semicore*. Finalmente, para modelar la vacancia se recurrió al mismo pseudopotencial utilizado para el átomo de O descrito anteriormente.

En el estudio de estos sistemas, empleamos un *cutoff* de 250Ry para realizar las integraciones numéricas en el espacio real para todos los casos y una muestra de puntos  $k$  en el esquema de Monkhorst-Pack [76] diferente para cada tamaño de celda empleado. Con el criterio de mantener la misma exactitud, utilizamos una matriz de  $6 \times 6 \times 2$  para las celdas de 120 átomos y de  $6 \times 6 \times 6$  para las celdas de 40 átomos en los cálculos de optimización estructural.

## 4.4 Análisis estructural

En esta sección se caracteriza la estructura cristalina para cada uno de los casos de estudio, mediante la medición de los parámetros estructurales presentados y explicados en el capítulo anterior. Recordemos que se denomina  $\alpha$  al valor del ángulo de inclinación del octaedro medido a partir de la línea que une los vértices superior e inferior del mismo; el parámetro  $\beta$  corresponde al otro criterio que permite definir la inclinación del octaedro, a partir de la normal al plano basal del octaedro. El *buckling* está cuantificado por el valor  $\Delta Mn$ , resultado de la diferencia entre la distancia medida entre el ion Mn y cada uno de los oxígenos apicales; y como segundo criterio, se determina a partir de  $d[Mn, \pi]$ , correspondiente a la distancia normal al plano basal de referencia. El ángulo de enlace entre iones es  $\gamma$ .

Los resultados corresponden a las estructuras relajadas hasta que el valor de la fuerza sobre cada uno de los átomos de la estructura sea menor a  $0.04\text{eV}/\text{\AA}$ . En la Tabla 4.2 se consigna el valor promedio de cada parámetro.

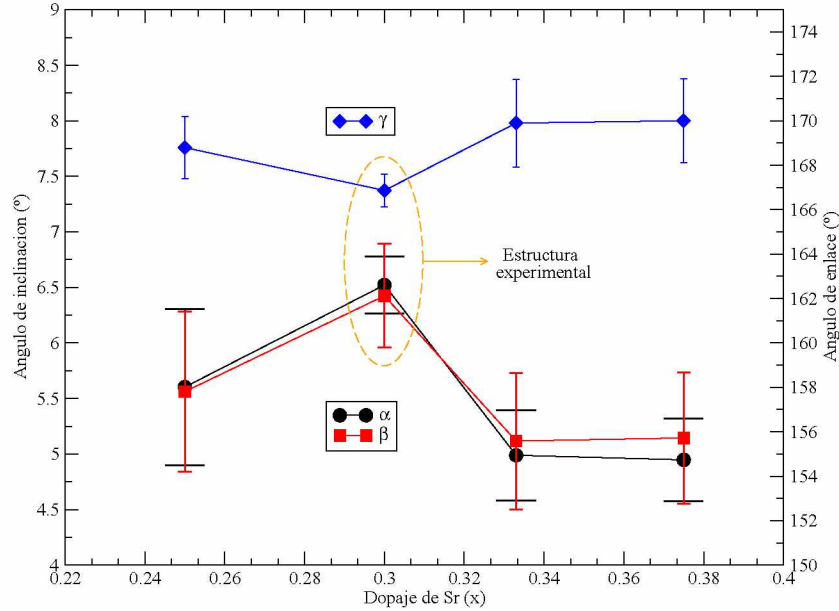
Composición	$\bar{\alpha}(\text{\textcircled{0}})$	$\bar{\beta}(\text{\textcircled{0}})$	$\Delta Mn(\text{\AA})$	$d[Mn, \pi](\text{\AA})^*$	$\bar{\gamma}(\text{\textcircled{0}})$
La <sub>5/8</sub> Sr <sub>3/8</sub> MnO <sub>3</sub>	4.9	5.1	0.000	0.03	170.0
La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	5.0	5.1	0.000	0.02	169.9
La <sub>3/4</sub> Sr <sub>1/4</sub> MnO <sub>3</sub>	5.6	5.6	0.001	0.00	168.8
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> **	6.5	6.4	0.001	0.00	166.9

**Tabla 4.2:** *Parámetros estructurales característicos. Valores promedio. \* Los valores buckling difieren en gran medida porque el criterio de la distancia  $d[Mn, \pi]$  considera la media de los valores absolutos de las distancias. \*\* Valores correspondientes a la estructura experimental [74].*

La influencia del dopaje en todos los parámetros considerados se grafica en la Figura 4.2, en función de la cantidad de Sr<sup>2+</sup> (el valor del *buckling* no se grafica) y donde las barras de error corresponden a la desviación estándar de los valores. De los resultados obtenidos se puede extraer una serie de conclusiones.

En primer lugar, los valores están en acuerdo con los datos de la literatura [73, 77], lo cual valida la metodología de cálculo y las celdas utilizadas. En segundo lugar, observamos que los dos criterios aplicados para definir la inclinación y el *buckling* de los octaedros prácticamente coinciden. Ésto es esperable que suceda para el estudio en volumen, como se podía suponer a partir de su definición (ver Sec. 3.7) y este hecho a su vez, permite validar ambos criterios y confirma la regularidad geométrica de los octaedros. Tomando en cuenta los valores del *buckling* para el volumen, podemos decir que es prácticamente nulo. Este resultado está de acuerdo con la explicación propuesta por Pruneda et al. [73], que sugieren el fenómeno de *buckling* como causa de una inestabilidad ferrodistorativa que ocurre en la superficie de las manganitas ferromagnéticas [78]. Y podemos agregar que, para una distribución aleatoria del elemento dopante y dentro del rango ferromagnético-metalico, es independiente del valor de dopaje. Los valores del ángulo de enlace  $\gamma$  están en el rango  $150^\circ < \gamma < 180^\circ$  y, como es esperable, al aumentar el valor de la inclinación

del octaedro, el ángulo entre octaedros sucesivos disminuye. Inversamente, al disminuir la inclinación, aumenta la colinealidad de los octaedros y la estructura tiende a ser más cúbica.



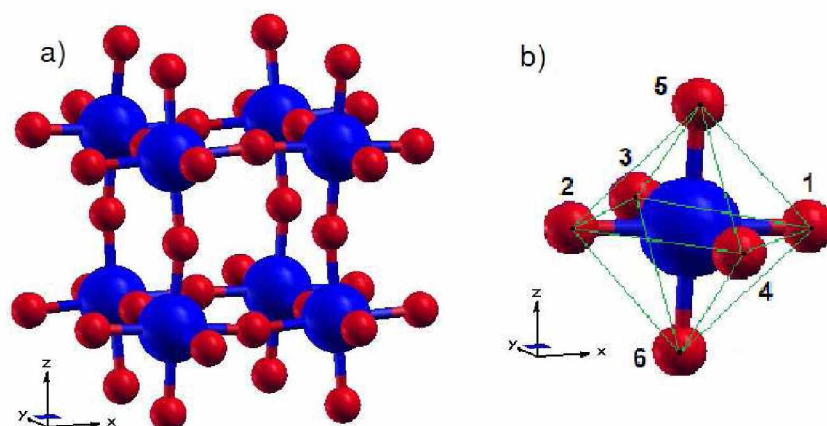
**Figura 4.2:** Parámetros estructurales en función del dopaje de  $Sr^{2+}$ . La escala del eje de ordenadas a la izquierda corresponde a los valores de inclinación de los octaedros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). A la derecha, a los valores del ángulo del enlace atómico Mn-O-Mn ( $\gamma$ ).

Para cuantificar la regularidad geométrica de los octaedros, se han medido las distancias entre los oxígenos que definen los vértices de los mismos. Tomando las distancias correspondientes a los tres ejes de simetría que tiene un octaedro, podemos inferir si existe una distorsión de JT que genere un aplastamiento o estiramiento del octaedro. Se ha utilizado la celda con la composición  $La_{5/8}Sr_{3/8}MnO_3$  (ver Figura 4.3), en la cual se generan ocho octaedros en total y en la Tabla 4.3 se pueden ver los valores promedio de las distancias.

Eje de simetría	Valor promedio (Å)	Arista	Valor promedio (Å)
1-2	3.90	1-3≡1-5≡3-5	2.77
3-4	3.90	3-2≡6-1≡5-4	2.76
5-6	3.90	2-4≡2-6≡4-6	2.71
		4-1≡5-2≡6-3	2.78

**Tabla 4.3:** Valores promedio de las distancias sobre los ejes de simetría de los octaedros en la celda de volumen de  $La_{5/8}Sr_{3/8}MnO_3$ .

Observando los resultados podemos inferir que los octaedros son altamente regulares, no existe ningún eje de simetría que se vea expandido o comprimido preponderantemente y las caras planas de los octaedros definen aproximadamente triángulos equiláteros. Este



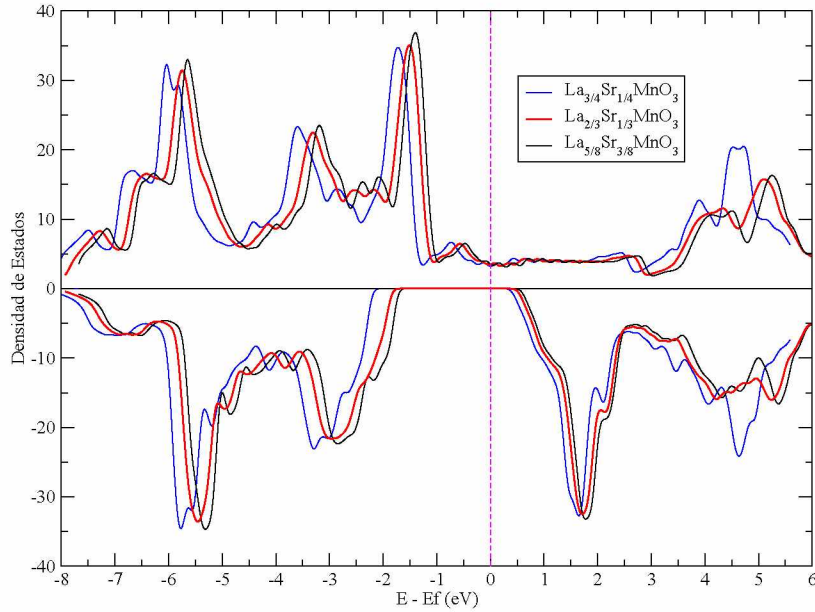
**Figura 4.3:** Ilustración esquemática de la celda  $La_{5/8}Sr_{3/8}MnO_3$  en donde se pueden apreciar claramente los octaedros conformados por los iones O en sus vértices y el ion Mn en cada uno de los respectivos centros. En a) se ilustra la celda completa, mientras que en b) se hizo un detalle de un octaedro genérico con la nomenclatura de los oxígenos para la Tabla 4.3.

resultado está de acuerdo con el análisis posterior de la estructura electrónica, donde no se aprecia una separación en energía de los niveles  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ . Es factible que ésto sea consecuencia de las limitaciones de los métodos basados en DFT-GGA para localizar la carga electrónica.

## 4.5 Estructura electrónica

Este apartado constituye un primer acercamiento a las características relacionadas con las propiedades electrónicas del sistema. Todas las conclusiones encontradas serán tenidas en cuenta para el estudio de las superficies. En particular, evaluaremos la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) y también la DOS proyectada en los átomos y en los orbitales, que se denomina PDOS. En todas las DOS calculadas en esta tesis, se ha afinado el mallado de puntos  $k$  respecto al cálculo de las relajaciones para obtener una descripción más precisa de los estados involucrados. Para las celdas de 40 átomos utilizamos un mallado de  $18 \times 18 \times 18$ , mientras que para la celda expandida de 120 átomos, un mallado de  $18 \times 18 \times 6$  puntos  $k$ . En los gráficos de todas las DOS, el canal de espín  $up$  se ha graficado para valores positivos y el espín  $down$  negativos, para su fácil comprensión visual. A su vez, el cero del eje de abscisas corresponde a la energía de Fermi y la unidad del eje de ordenadas es  $\frac{e\text{estados}}{eV}$ . El ancho de las Gaussianas corresponde a una energía de 0.1eV.

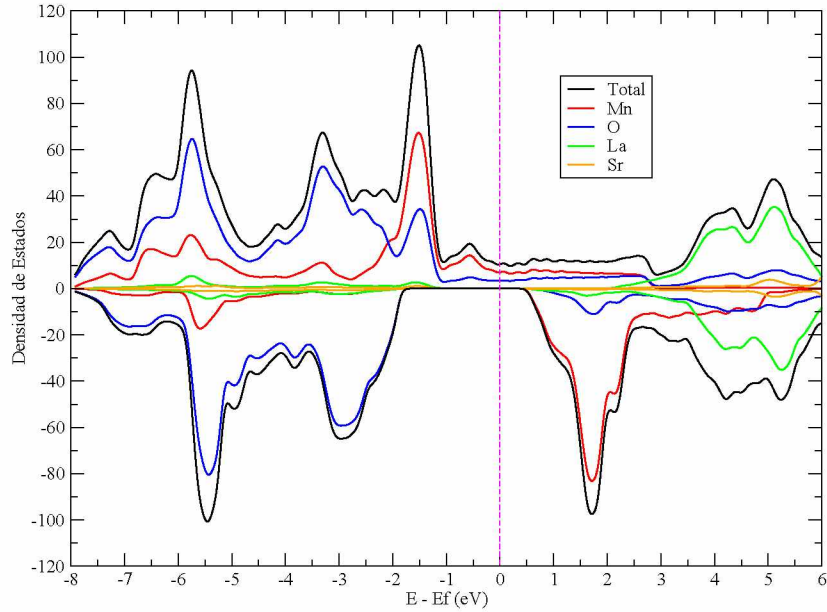
En la Figura 4.4 se muestra la DOS total para todas las composiciones consideradas y se puede apreciar que no existe una modificación sustancial de su forma al variar el dopaje, el único fenómeno es una traslación rígida de las curvas en energía debido a la modificación del nivel de Fermi al dopar con “huecos”. A partir de esta conclusión y debido a que el objetivo principal de esta tesis es la estequiometría  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , todo el análisis subsecuente se limitará a esta composición ( $x = 1/3$ ).



**Figura 4.4:** DOS total de las tres celdas de volumen, normalizadas al mismo número de átomos.

A continuación se describen los resultados obtenidos de las PDOS en cada uno de los elementos componentes. De la observación de la Figura 4.5, se pueden sacar las siguientes conclusiones generales para el análisis posterior:

- El *gap* en energía para los portadores minoritarios es de aproximadamente 2.1eV. En este punto se debe enfatizar la importancia del GGA como método adoptado para los cálculos, ya que el uso de LDA en estos sistemas sitúa la banda de conducción minoritaria a una energía levemente menor, y la energía de Fermi cae en este intervalo [67]. Esto significa que los cálculos con LDA predicen una estructura puramente metálica. Otras mejoras como la corrección por interacción propia (SIC - *self interaction correction*) o los métodos DFT+U seguramente refuerzan el carácter medio-metálico, porque dan lugar a estados ocupados de menor energía (un efecto que se potencia cuanto más localizadas son las bandas de energía) [79]. En las manganitas esto daría lugar a un mayor *gap* para el canal de espín *down* y una energía de Fermi aún más lejana al mínimo de la banda de conducción minoritario.
- Las bandas para los átomos de La y Sr que presentan una contribución apreciable se encuentran muy por encima en energía del nivel de Fermi y son niveles de conducción desocupados a  $T = 0K$ . No se acusa una diferencia marcada en los canales de spin *up* y *down*, lo que indica un nivel de polarización de espín casi nulo. Teniendo en cuenta estos resultados, estos orbitales no serán tomados en cuenta de aquí en adelante.
- En el nivel de Fermi sólo existen estados disponibles correspondientes al canal de espín *up* de orbitales del Mn y el O. Esta fuerte polarización de espín da lugar al comportamiento medio-metálico, propiedad de importancia fundamental para aplicaciones en el campo de la espintrónica. A  $T = 0K$  se puede observar que el



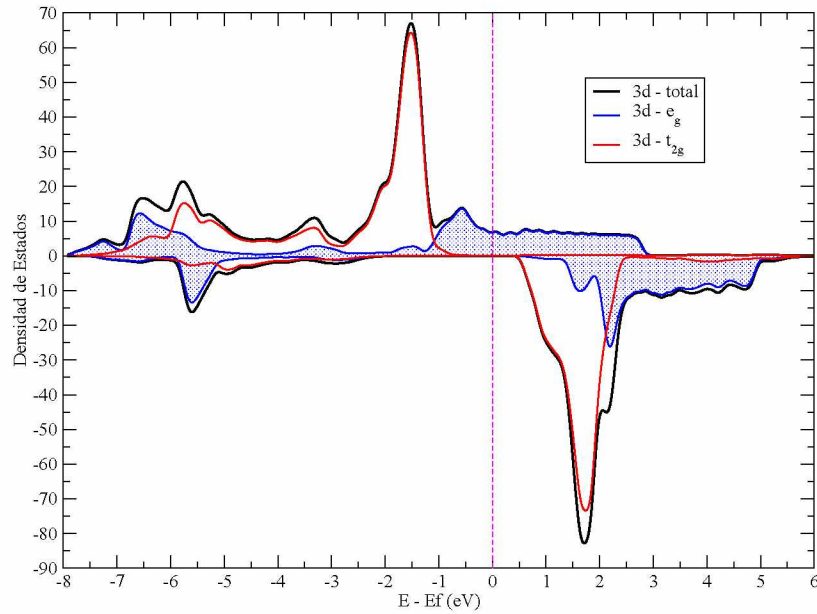
**Figura 4.5:** DOS total y PDOS en todos los átomos componentes.

grado de polarización de los electrones itinerantes es del 100% (se han reportado valores de polarización menores para temperaturas más elevadas [80]).

Para profundizar el análisis mostramos ahora las PDOS en los orbitales que más contribuyen de cada elemento. En la Figura 4.6 vemos que las bandas para los átomos de Mn son puramente de carácter  $d$ . Adicionalmente, la ruptura de la degeneración de los niveles  $d$  debido al campo cristalino que ocurre en la configuración octaédrica de las perovskitas es apreciable, presentándose los orbitales  $e_g$   $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$  y los  $t_{2g}$   $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$  separados en energía. Por debajo del nivel de Fermi, se sitúa la banda con spin  $up$   $t_{2g}$  del Mn, que presenta un pico localizado en torno al valor  $-1.5\text{eV}$ . El nivel de Fermi es atravesado por una banda muy deslocalizada del canal de espín  $up$  consistente en orbitales  $e_g$  del Mn fuertemente hibridizados con los del nivel  $2p$  del O.

En la Figura 4.7 se desglosan las contribuciones de los orbitales  $d$  en los niveles  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ . Se puede inferir que, debido a la simetría que existe en el volumen, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  están completamente degenerados. Lo mismo se concluye para los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ; ésto da la pauta de que las distorsiones JT no son suficientes para separar en energía estos niveles, y corrobora las mediciones estructurales anteriormente presentadas.

Finalmente, la Figura 4.8 corresponde a la PDOS de los átomos de oxígeno. Como notamos, las bandas corresponden prácticamente en su totalidad a orbitales tipo  $p$   $\{p_x, p_y, p_z\}$ , y se encuentran en el mismo rango energético que las bandas de los átomos de manganeso; lo que corrobora la fuerte hibridización que existe entre orbitales  $p$  del O y orbitales  $d$  del Mn. Todos los orbitales  $p$  están degenerados, lo cual es esperable en este caso debido a la simetría de la celda en volumen.



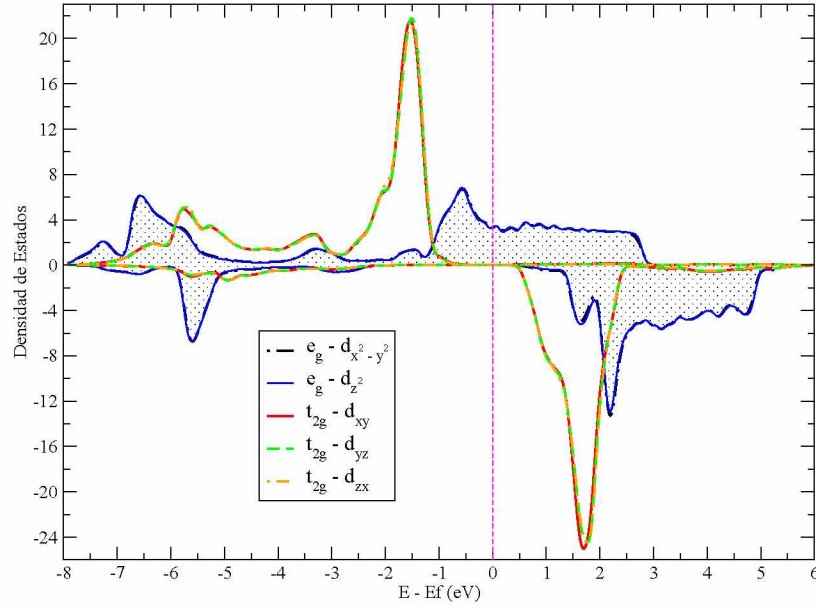
**Figura 4.6:** PDOS en los átomos de Mn. Contribución de los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  que se desdoblan por el campo cristalino presente.

## 4.6 Vacancias en volumen

Una vez realizada la descripción estructural y electrónica de la manganita en volumen, la siguiente etapa fue introducir vacancias en la celda y llevar a cabo un análisis análogo al anterior.

En primer término, surge la disyuntiva de la ubicación del defecto en la red cristalina. Si consideramos factores geométricos, en una estructura en volumen con periodicidad en las tres dimensiones espaciales todos los sitios del ion O son equivalentes. En relación por ejemplo, con la distancia al elemento dopante  $\text{Sr}^{2+}$ , podemos recordar que en una celda cúbica ideal la menor distancia entre un catión del sitio A y un anión O es  $\frac{\sqrt{2}}{2}a_C$  ( $D_1$ ), el siguiente valor al que pueden estar distanciados es  $\frac{\sqrt{6}}{2}a_C$  ( $D_2$ ) (donde  $a_C$  es el parámetro de la red cúbica). Por lo tanto, proponemos tomar como variable un índice que indique la cantidad de cationes  $\text{Sr}^{2+}$  asociados con una distancia dada de la vacancia. Teniendo en cuenta el grado de dopaje y la distribución lo más homogénea posible de los átomos de La y Sr, este índice sólo puede tomar valores acotados.

Nuevamente en este caso, hemos utilizado las tres celdas de volumen descritas en la Sección 4.2 y se presentarán las energías de formación del defecto para todos los casos. Sin embargo, para hacer una comparación entre los resultados debe tenerse en cuenta que la densidad volumétrica de vacancias es diferente para las celdas de 40 átomos y la de 120 átomos. En el caso de poder considerarse las vacancias aisladas, no se presenta el conflicto. Por esta razón, para ser tomadas como referencia al estudio de los *slabs* que realizaremos en el capítulo siguiente, tendremos en cuenta los valores de la celda más grande calculada. En la Figura 4.9 se visualiza esquemáticamente la posición de los sitios vacantes en todas las celdas utilizadas. Cabe aclarar que aunque en las celdas están representados todos los sitios vacantes, los cálculos se realizaron con una única vacancia.



**Figura 4.7:** Desdoblamiento de los 5 orbitales  $d$  del ion  $Mn$  en el volumen.

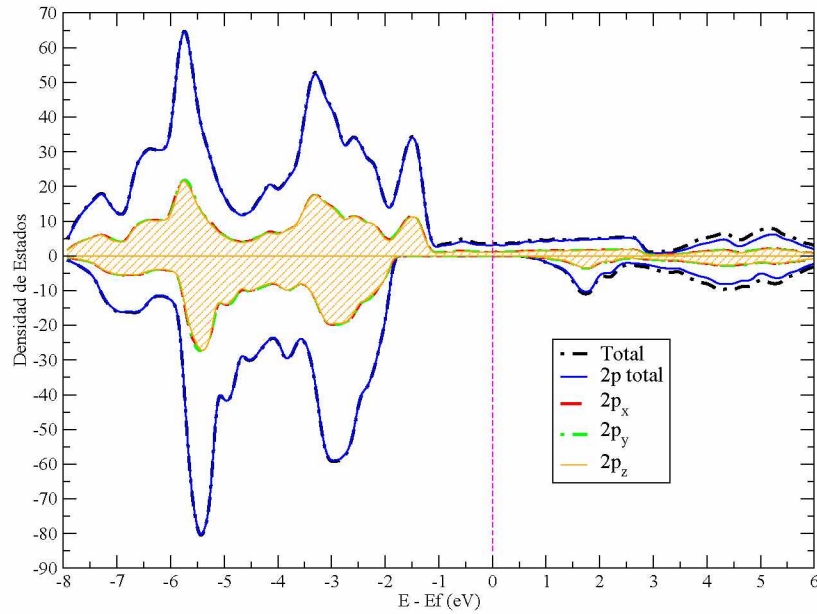
#### 4.6.1 Energía de formación

La energía de formación,  $E_{for}$ , de una vacancia ha sido calculada a partir de la Ec. (2.4), en donde las energías involucradas corresponden a los sistemas relajados hasta el valor de corte ( $0.04\text{eV}/\text{\AA}$ ). El valor de la energía de  $1/2E_{O_2}$  surge de cálculos propios aplicando la misma metodología, bases y pseudopotenciales que para el sistema de estudio. En la Tabla 4.4 se presentan los valores obtenidos.

Composición	Denominación	$E_{for}$ (eV)	Entorno de Sr
La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	VO1	5.18	$1 \times D_1 + 4 \times D_2$
	VO2	5.05	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$
	VO3	5.18	$2 \times D_1 + 2 \times D_2$
La <sub>5/8</sub> Sr <sub>3/8</sub> MnO <sub>3</sub>	VO21	5.16	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$
	VO22	5.22	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$
La <sub>3/4</sub> Sr <sub>1/4</sub> MnO <sub>3</sub>	VO31	5.40	$1 \times D_1 + 1 \times D_2$
	VO32	5.42	$1 \times D_1 + 1 \times D_2$

**Tabla 4.4:** Energías de formación de vacancias en el volumen ( $E_{for}$ ). Se indica la estequiometría de la celda, la nomenclatura de la vacancia y el índice del entorno de dopantes. La denominación se corresponde con las etiquetas de la Fig. 4.9. El entorno de Sr se indica como el número de vecinos a distancia  $D_1$  sumado al número de vecinos a distancia  $D_2$ .  $D_1$  es la menor distancia entre una vacancia y un catión  $Sr^{2+}$ , y  $D_2$  la distancia más próxima siguiente. Los coeficientes numéricos que multiplican estas cantidades representan el número de cationes  $Sr^{2+}$ .

Los resultados indican un valor de energía de formación de una vacancia del orden de 5eV en el volumen de la estructura. Las energías de formación pueden compararse



**Figura 4.8:** DOS total y desdoblamiento de los tres orbitales  $p$   $\{p_x, p_y, p_z\}$  del oxígeno en el volumen.

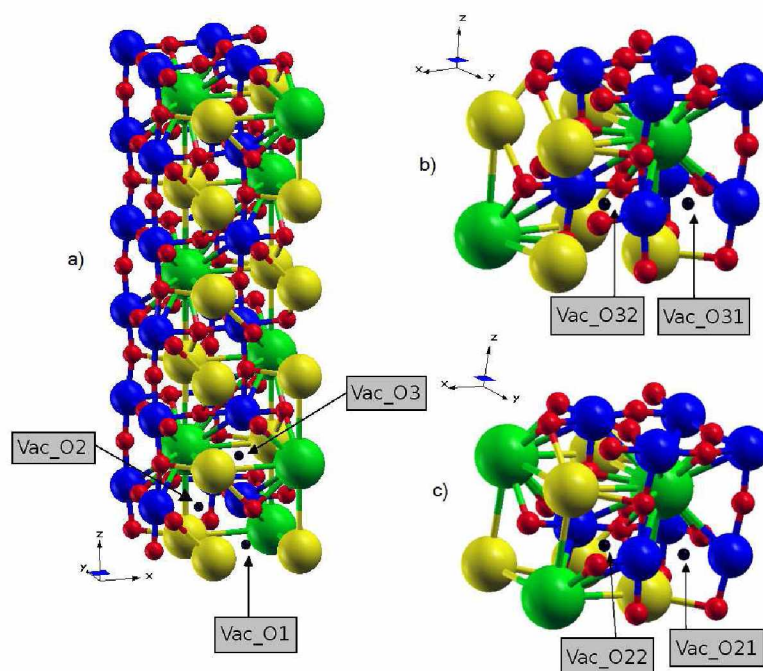
directamente, teniendo en cuenta las consideraciones antes mencionadas. Por lo tanto, podemos sugerir una dependencia de la  $E_{for}$  con el dopaje del compuesto. Otro fenómeno interesante se relaciona con el entorno de iones  $Sr^{2+}$  de la vacancia, aquí los resultados indican que la menor energía de formación se da para sitios rodeados por una menor densidad de cationes divalentes. Sin embargo, este factor afecta los valores de la energía en un orden de magnitud menor ( $\approx 0.1\text{eV}$ ).

### 4.6.2 Análisis estructural

A continuación se presenta el análisis geométrico llevado a cabo sobre las estructuras con un sitio vacante. Graficamos solamente los resultados correspondientes a la celda de composición  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  con vacancias de oxígeno identificadas como VO1 y VO2, y tomaremos como indicadores la misma serie de parámetros ya mencionados con anterioridad para describir la distorsión de la red cristalina.

En un volumen con simetría en las tres direcciones espaciales, tomar cualquier eje de la familia  $\langle 100 \rangle$  como referencia es completamente válido y para no redundar en mediciones hemos considerado al eje  $[001]$  como nuestra referencia (al igual que se hará para los *slabs*). Sin embargo, al tomar arbitrariamente este eje, resulta que una vacancia corresponde a un vértice del cuadrilátero basal del octaedro, mientras que la otra corresponde al vértice de la cúspide de la pirámide tetragonal. Esto justifica los resultados obtenidos.

En la Figura 4.10 se grafican los resultados para la inclinación de los octaedros, medida por el ángulo  $\alpha$  y  $\beta$  para la celda de 120 átomos con dopaje  $x = 1/3$ . Además de indicarse el valor promedio y la dispersión de cada parámetro para la estructura sin vacancias, se muestran los valores individuales de cada octaedro con la finalidad de apreciar si la distorsión generada es de carácter local o de largo alcance. Los valores corresponden a

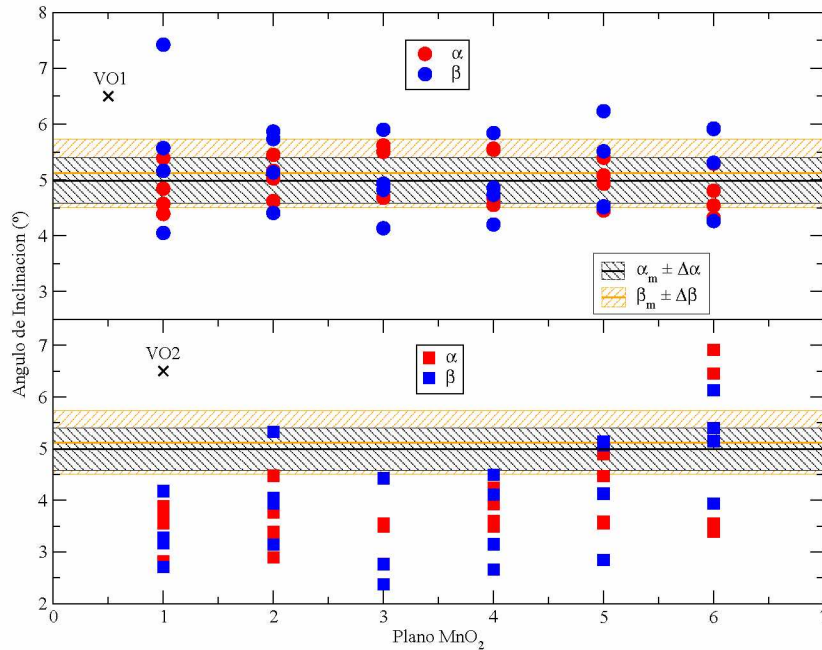


**Figura 4.9:** Celdas empleadas en las simulaciones para la fase en volumen de la manganita con vacancias. (a)  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{MnO}_3$  y (c)  $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$ . En todos los casos, las esferas rojas pequeñas representan átomos de oxígeno, las esferas azules átomos de manganeso, las verdes los cationes estroncio y finalmente las esferas amarillas los átomos de lantano. Las líneas que conectan los átomos ayudan a una mejor visualización de la geometría. La vacancia se esquematiza mediante una esfera pequeña negra.

estructuras con posiciones atómicas relajadas. Las mismas consideraciones se aplican para la Figura 4.11, en donde se grafican los resultados para el *buckling* de los iones Mn medidos por la distancia  $\Delta Mn$  y  $d[Mn, \pi]$  y para la Figura 4.12, en la que está representado el ángulo de enlace  $\gamma$  entre iones Mn-O-Mn.

Como se puede apreciar para todos los parámetros estructurales, existe una marcada diferencia de la influencia en función de la localización del sitio vacante. Para el caso de la vacancia VO1, la inclinación ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) y el ángulo de enlace ( $\gamma$ ) de los octaedros no se ven mayormente afectados respecto de la estructura sin vacancias, sin embargo el *buckling* ( $\Delta Mn$ ,  $d[Mn, \pi]$ ) muestra una diferencia notoria. El mismo aumenta prácticamente un orden de magnitud para los dos iones Mn que forman parte del octaedro distorsionado por el anión O faltante en uno de sus vértices y en menor medida, para los iones Mn consecutivos en la dirección  $z$ . Siempre el desplazamiento se verifica en sentido hacia el lugar desocupado.

Al analizar la vacancia VO2, vemos que la tendencia es opuesta al caso anterior. El *buckling* no se ve afectado, salvo en pequeña medida para los planos  $\text{MnO}_2$  contiguos a la localización del defecto. Por otra parte, la inclinación de los octaedros cambia sustancialmente y el efecto no es local. Al contrario, disminuye el valor promedio de la celda analizada a  $\alpha_m = 3.9^\circ$  y  $\beta_m = 4.0^\circ$ . En acuerdo con esta tendencia, en promedio también aumenta el valor del ángulo de enlace. Se observan dos puntos por debajo de la media



**Figura 4.10:** El eje de ordenadas corresponde al ángulo de inclinación del octaedro respecto al eje  $[001]$ . En el eje de abscisas se identifican los planos  $MnO_2$  mediante números enteros. La posición de la vacancia se marca con una cruz con fines orientativos. La línea negra horizontal indica el valor promedio de  $\alpha$  para la red sin vacancias y la zona sombreada muestra el rango de dispersión, definido por la desviación estandar. Idem para  $\beta$  (líneas anaranjadas).

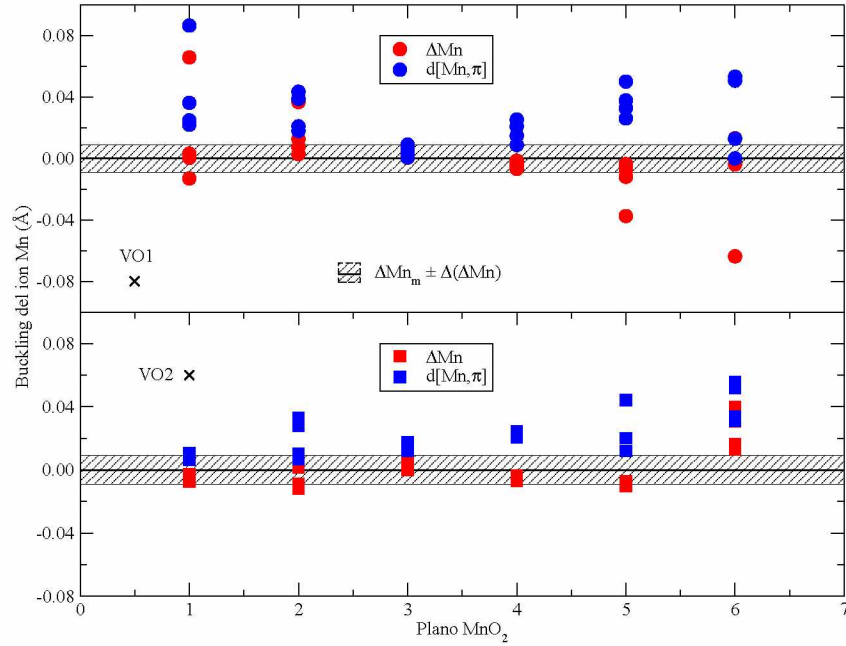
que se explican como dos iones Mn que se desplazan hacia la vacancia; para una cadena en zig-zag de octaedros el resultado es una disminución de la colinealidad en un sentido del eje de la cadena y un aumento en el sentido contrario.

### 4.6.3 Estructura electrónica

Seguidamente presentamos los resultados del estudio de las densidades de estado electrónicas para el sistema con una vacancia, correspondientes a la celda de composición  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  con vacancias de oxígeno identificadas como VO1 y VO2. Haremos uso de las conclusiones extraídas para el caso sin deficiencia de oxígeno, con la finalidad de limitar el análisis a los niveles orbitales que tienen un rol importante en el comportamiento del sistema.

Hemos encontrado que los orbitales  $t_{2g}$  de los iones Mn no se ven modificados en presencia de un sitio vacante, lo que a primera vista es esperable debido al direccionamiento espacial de los mismos y a que no tienen estados disponibles en valores próximos a la  $E_f$ . Los orbitales  $e_g$  se modifican drásticamente como se ve en la Figura 4.13. Para la vacancia VO1, vemos que la característica más importante es la aparición de estados disponibles en el nivel de Fermi para el canal de espín *down*, destruyendo la polarización del 100% que existe en los casos estequiométricos.

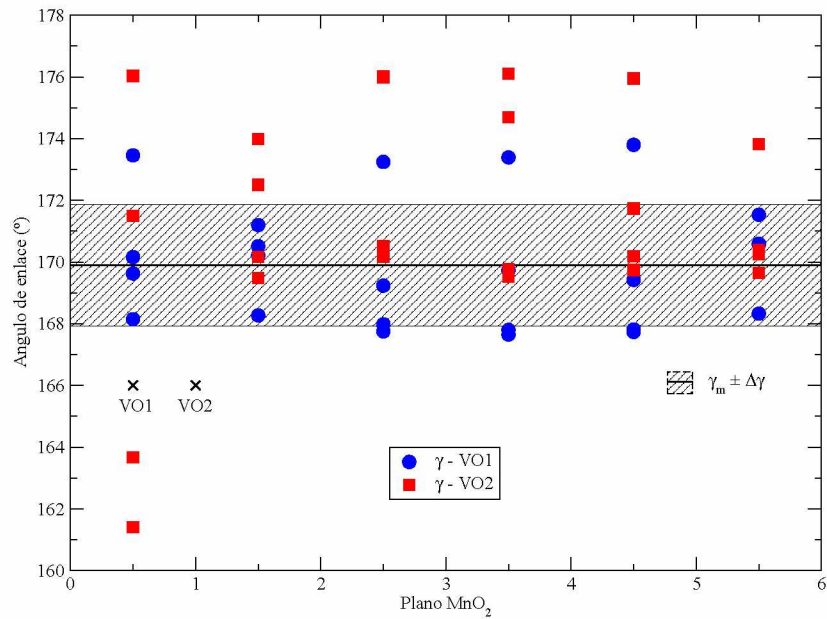
Otra diferencia notoria es que la estructura electrónica difiere para los dos casos propuestos de localización del sitio vacante y que la relajación tiene un rol sustancial en



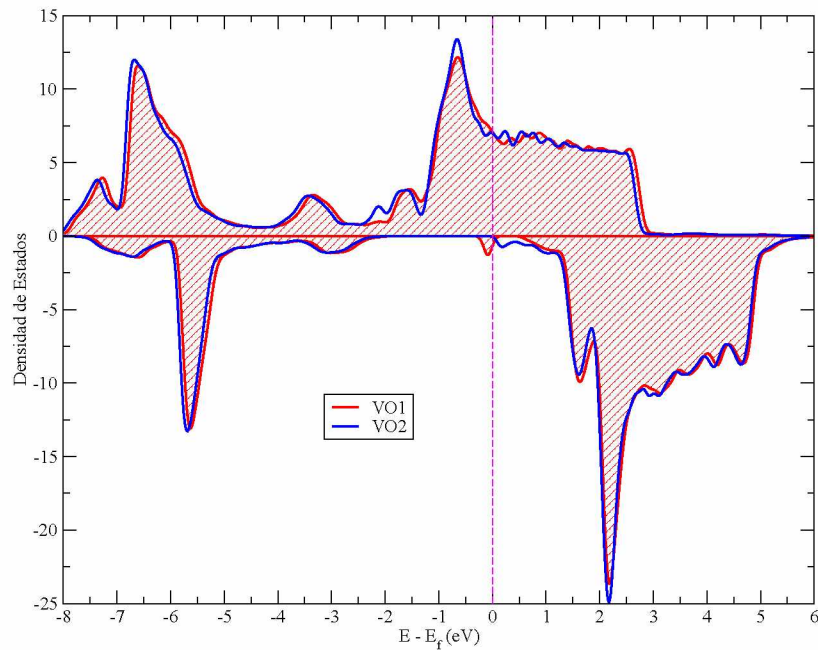
**Figura 4.11:** El eje de ordenadas corresponde al buckling del ion Mn. En el eje de abscisas se identifican los planos MnO<sub>2</sub> mediante números enteros. La posición de la vacancia se marca con una cruz con fines orientativos. La línea negra horizontal indica el valor promedio de  $\Delta Mn$  para la red sin vacancias y la zona sombreada muestra el rango de dispersión, definido por la desviación estandar. No se incluye el valor promedio de  $d[Mn, \pi]$ .

el estado final del sistema. Para la vacancia VO2 completamente relajada, los estados electrónicos asociados están desocupados. Este resultado se condice con la diferencia en los valores de la energía de formación hallados para ambos casos. Todos estos indicios nos motivaron a explorar la distribución de carga, cuantificada a partir de las poblaciones de Mulliken [81]. En la Tabla 4.5 vemos el detalle para las dos vacancias propuestas y se aprecia que la polarización total del sistema difiere en dos electrones. Ésto es un indicio de la existencia de algún proceso de *spin-flip* de los iones Mn que da lugar a un orden magnético distinto para cada caso, sin embargo un análisis más profundo escapa a los objetivos de esta tesis. La polarización del sitio vacante (orbitales flotantes) también es contraria en ambos casos.

Estos resultados, inesperados en primera instancia, dan lugar a un análisis más exhaustivo, posiblemente de las propiedades magnéticas, las cuales están fuera del alcance de esta tesis. Por lo tanto, sólo se presentan observaciones e hipótesis para explicar los resultados obtenidos. Sin embargo, podemos correlacionar el menor valor de energía de formación (VO2, ver Tabla 4.4) con una estructura electrónica en donde los estados asociados a la vacancia están por encima del nivel de Fermi y no se destruye el carácter medio-metálico del sistema. Tomaremos este caso como referencia para las comparaciones con el análisis de la superficie en el Capítulo 5.



**Figura 4.12:** El eje de ordenadas corresponde al ángulo de enlace entre octaedros. En el eje de abscisas se identifican los planos  $MnO_2$ , mediante números enteros. La posición de la vacancia se marca con una cruz con fines orientativos. La línea negra horizontal indica el valor promedio de  $\gamma$  para la red sin vacancias y la zona sombreada muestra el rango de dispersión, definido por la desviación estandar.



**Figura 4.13:** PDOS en los orbitales 3d  $e_g$  de los iones Mn para el sistema con vacancias (ubicaciones VO1 y VO2).

Mn	Sin Vacancias		VO1		VO2	
	$Q_{up}$	$Q_{down}$	$Q_{up}$	$Q_{down}$	$Q_{up}$	$Q_{down}$
1a	8.399	4.894	8.417	4.878	<b>8.509</b>	<b>4.805</b>
1b	8.398	4.895	8.412	4.883	8.454	4.841
1c	8.397	4.895	<b>8.453</b>	<b>4.861</b>	<b>8.510</b>	<b>4.805</b>
1d	8.398	4.895	8.414	4.884	8.453	4.842
2a	8.406	4.888	<b>8.369</b>	<b>4.926</b>	8.444	4.853
2b	8.407	4.887	8.414	4.881	8.435	4.868
2c	8.407	4.887	8.412	4.882	8.446	4.852
2d	8.407	4.887	8.415	4.882	8.436	4.867
3a	8.425	4.875	8.430	4.870	8.442	4.859
3b	8.423	4.876	8.429	4.872	8.438	4.863
3c	8.424	4.876	8.419	4.880	8.441	4.860
3d	8.423	4.876	8.431	4.868	8.438	4.862
4a	8.426	4.874	8.421	4.878	8.432	4.868
4b	8.423	4.876	8.431	4.869	8.433	4.867
4c	8.424	4.875	8.430	4.871	8.429	4.871
4d	8.424	4.875	8.429	4.871	8.434	4.866
5a	8.408	4.886	8.413	4.881	8.428	4.868
5b	8.408	4.886	8.412	4.882	<b>8.418</b>	<b>4.878</b>
5c	8.405	4.888	<b>8.368</b>	<b>4.927</b>	8.425	4.871
5d	8.409	4.885	8.415	4.879	<b>8.420</b>	<b>4.876</b>
6a	8.399	4.894	<b>8.455</b>	<b>4.859</b>	8.440	4.856
6b	8.397	4.896	8.412	4.885	8.430	4.875
6c	8.399	4.894	8.414	4.881	8.442	4.855
6d	8.397	4.895	8.414	4.881	8.431	4.875
Polarización Mn	84.578		84.895		86.005	
Polarización Total	88.000		88.078		90.000	
Polarización de los orbitales flotantes			-0.156		0.234	

**Tabla 4.5:** Poblaciones de Mulliken totales y proyectadas para los átomos de Mn de la celda LSMO. Se resaltan en negrita los átomos en los que difiere notoriamente la polarización. En las últimas tres filas se indica el valor de la polarización del total de átomos de Mn, la polarización total de la celda y la polarización de los orbitales flotantes asociados al sitio vacante.

# Capítulo 5

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

### 5.1 Introducción

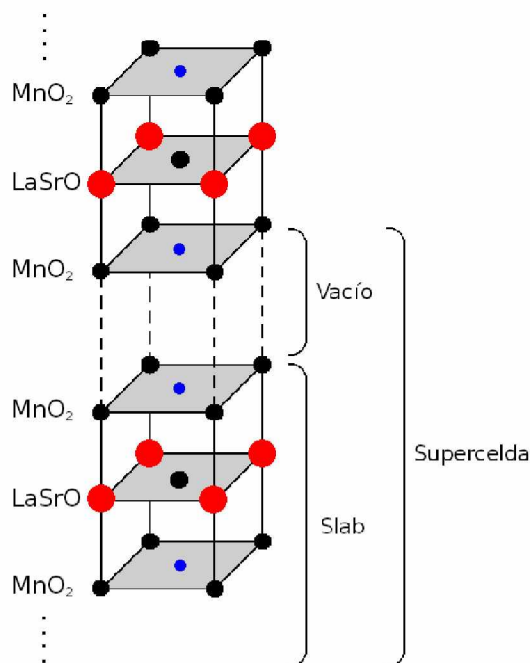
En este capítulo nos centramos en el estudio de la superficie de las manganitas. Por un lado, verificamos que el espesor de los *slabs* utilizados sea suficiente para recuperar, en capas centrales, los valores de volumen obtenidos en el capítulo anterior. Por otro lado, caracterizamos mediante parámetros estructurales dichos *slabs* para modelar una superficie. Como corolario, se exponen las mejoras debido al uso de orbitales flotantes para describir las superficies, tanto en la estructura cristalina como en la representación electrónica del sistema.

Una vez completa esta etapa, el siguiente paso es introducir vacancias de oxígeno en el sistema barriendo los sucesivos planos atómicos de la perovskita, desde la superficie hasta el centro de la estructura. Para todos los casos, se ha calculado la energía de formación de un defecto aislado, se ha evaluado la distorsión que el mismo produce en la estructura y se ha analizado la DOS correspondiente.

### 5.2 Celdas

Un *slab* es el artificio para poder estudiar una superficie cuando existen condiciones periódicas de contorno en la resolución matemática de las ecuaciones del problema. En este caso, la metodología consiste en introducir en la celda, por un lado, los sucesivos planos atómicos de la manganita ( $\text{LaSrO}$  y  $\text{MnO}_2$ ) y por otro lado, espacio vacío hasta llegar a la altura total de la celda. Una representación esquemática de la construcción de un *slab* puede verse en la Figura 5.1.

Como consecuencia de este proceso, resultan dos superficies enfrentadas con un espacio vacío entre ellas. Se ha realizado un estudio de convergencia del vacío mínimo necesario para asegurar que no existe interacción alguna entre las mismas. Un *slab* puede ser simétrico, lo que significa que ambos planos terminales son del mismo tipo, o asimétrico, o sea que los planos terminales son de distinta clase. En relación a los *slabs* asimétricos debe tenerse especial recaudo porque, si las superficies son polares, puede darse lugar a un dipolo que se establece en el vacío y que debe ser compensado para cumplimentar las condiciones periódicas de contorno. En esta tesis, se ha optado por la construcción de *slabs*



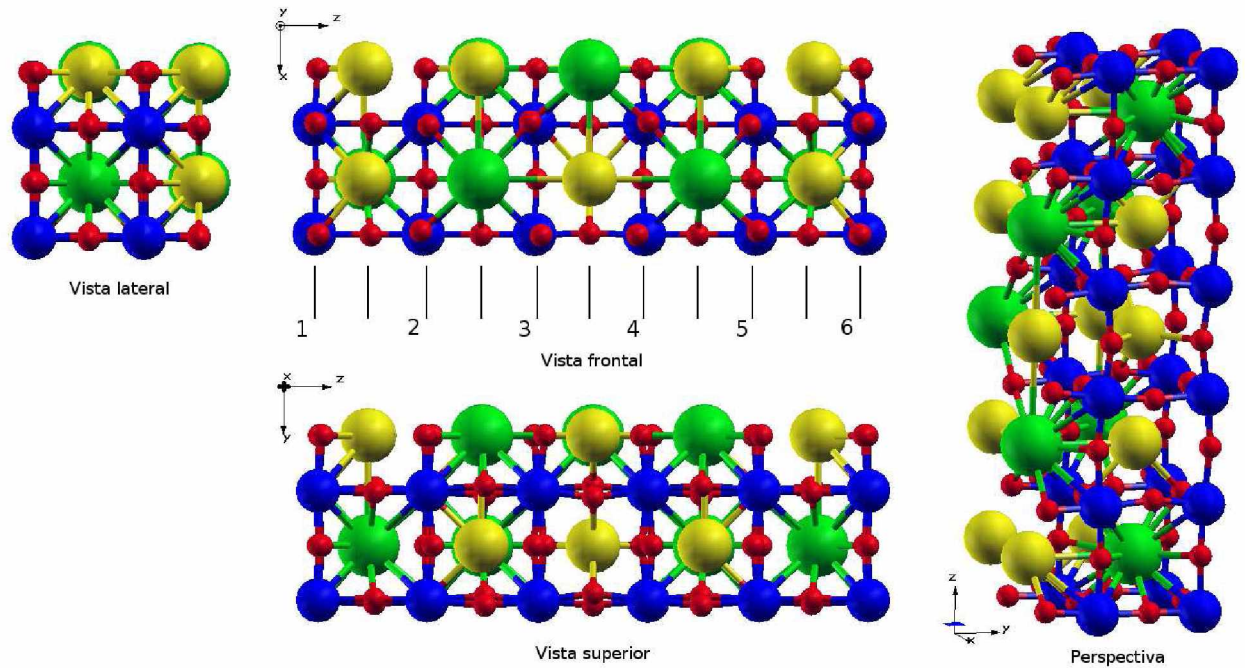
**Figura 5.1:** Una supercelda consiste del slab propiamente dicho y de una capa de vacío. La imagen se repetirá periódicamente en las tres direcciones. Los planos se han representado en forma esquemática, sin tener en cuenta la escala. Las esferas rojas representan átomos del sitio A (La y Sr), las esferas azules átomos de Mn y las negras los O.

simétricos y se ha elegido enfocarse en la superficie (001) del tipo  $\text{MnO}_2$ , fundamentado en cálculos previos y en condiciones experimentales de crecimiento [82, 83]. Sin embargo, existen predicciones de que el dopaje con Sr puede llegar a estabilizar una superficie del tipo  $\text{LaSrO}$  [84] y esto abre un camino a ser explorado en trabajos futuros.

Se ha utilizado una celda pseudocúbica con constantes de red  $a_C = b_C = 3.89\text{\AA}$ , con una periodicidad en el plano de  $2 \times 2$ . Los valores fueron adoptados de la Ref. [73], en donde ya fue realizada una relajación permitiendo la variación de la celda y los parámetros de red están dentro del 0.25% de los valores experimentales [74]. Por lo tanto, en este trabajo se relajan las estructuras sin permitir la variación de los parámetros de red en el plano.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se esquematizan los *slabs* de los espesores utilizados. El más fino corresponde a cinco planos atómicos de  $\text{LaSrO}$  y seis de  $\text{MnO}_2$ , el más grueso consta de nueve planos atómicos de  $\text{LaSrO}$  y diez de  $\text{MnO}_2$ . En ambos casos, el dopaje se logra a través de la sustitución directa de iones  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ , siempre procurando lograr una distribución lo más aleatoria posible del dopante. Para el slab más fino, siete iones  $\text{Sr}^{2+}$  de un total de veinte sitios A, dan lugar a una estequiometría  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Para el *slab* más grueso, se puede reproducir la estequiometría ideal  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  al reemplazar doce iones  $\text{Sr}^{2+}$  de un total de treinta y seis sitios del tipo A.

Las superceldas empleadas para ambos *slabs* son lo suficientemente grandes para permitir acomodar las distorsiones de los octaedros [73]. En la Tabla 5.1 se enumeran los *slabs* empleados en las simulaciones, consignando tamaño, composición, etc. En relación



**Figura 5.2:** Slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas unidad. Las esferas rojas pequeñas representan átomos de O, las esferas azules átomos de Mn, las verdes los cationes Sr y finalmente las esferas amarillas los átomos de La. Las líneas que conectan los átomos ayudan a una mejor visualización de la geometría. En la vista frontal se indica la nomenclatura utilizada para denominar los planos atómicos.

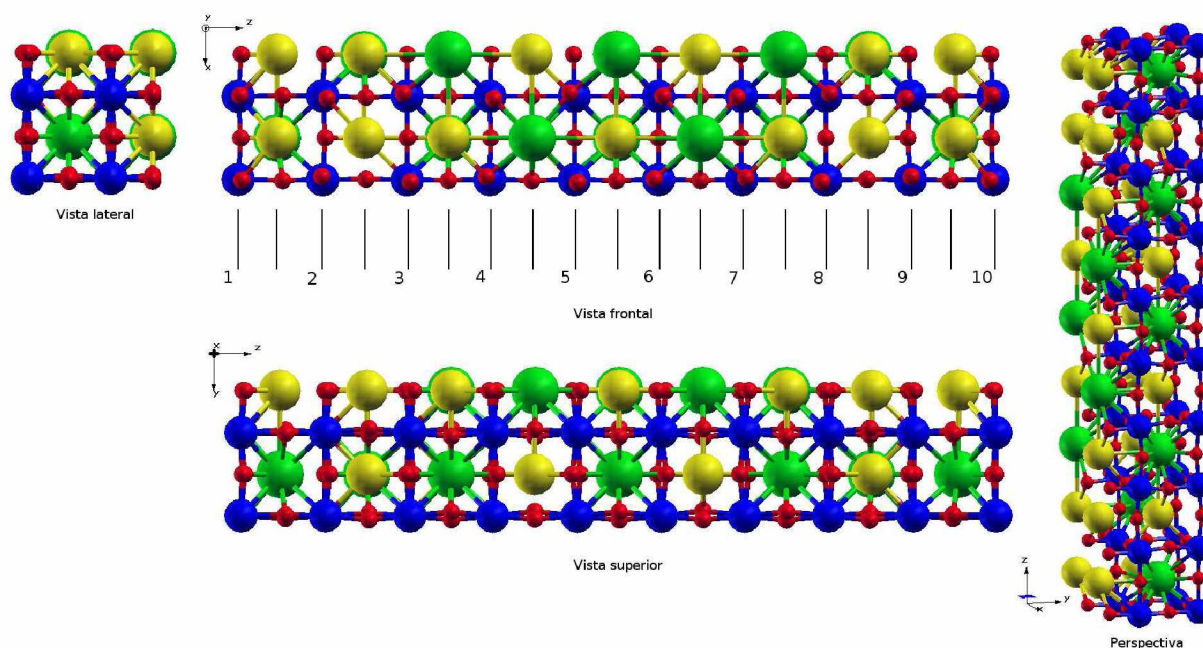
a la metodología de cálculo, hemos utilizado el código SIESTA con las mismas aproximaciones, pseudopotenciales y bases que las ya mencionadas en la Sección 4.3. La exactitud para las integraciones numéricas también coincide, mientras que la matriz de puntos  $k$  varía de acuerdo al tamaño de celda. Para mantener un criterio acorde con los cálculos de volumen hemos tomado un mallado de  $6 \times 6 \times 1$  para los *slabs*. Finalmente, se refiere al lector al Apéndice B para más detalle sobre las estructuras relajadas.

Denominación	Composición	Número de átomos	Dopaje
Slab $5\frac{1}{2}$ celdas	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	112	$x=0.35$
Slab $9\frac{1}{2}$ celdas	$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	192	$x=0.33$

**Tabla 5.1:** Parámetros de las dos superceldas utilizadas en las simulaciones. Se detalla el compuesto, el número de átomos y el dopaje.

### Espacio vacío en la celda:

La modelización de una superficie bajo los códigos de cálculo que hacen uso de condiciones de contorno periódicas, obliga a utilizar una supercelda que incluya una determinada distancia ocupada por espacio vacío. Es de fundamental importancia verificar que dicha capa de vacío tenga una extensión suficiente, de tal manera que no exista ninguna interacción entre los átomos constituyentes de los planos terminales enfrentados, lo que



**Figura 5.3:** *Slab de  $9\frac{1}{2}$  celdas unidad. Las esferas rojas pequeñas representan átomos de O, las esferas azules átomos de Mn, las verdes los cationes Sr y finalmente las esferas amarillas los átomos de La. Las líneas que conectan los átomos ayudan a una mejor visualización de la geometría. En la vista frontal se indica la nomenclatura utilizada para denominar los planos atómicos.*

quitaría validez al modelo (la interacción posible se refiere al solapamiento entre las funciones de onda de los átomos superficiales, que se extienden mas allá de la superficie del material o a interacciones Coulombianas de largo alcance). Con este objetivo, llevamos a cabo un estudio sistemático, tomando una serie de valores crecientes de espacio vacío hasta encontrar la convergencia de la energía del sistema.

El estudio fue realizado con un *slab* de composición  $\text{La}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{MnO}_3$ , relajando totalmente las coordenadas atómicas hasta obtener una fuerza máxima de  $0.04\text{eV}/\text{\AA}$ . Extrapolamos el resultado para todas las composiciones y espesores. En este caso, el *slab* tiene aproximadamente  $20\text{\AA}$  de espesor y la altura de la supercelda mínima para que no exista interacción alguna resulta  $40\text{\AA}$ . Se adopta así un vacío de  $20\text{\AA}$  para todos los casos subsiguientes.

### 5.3 Análisis estructural

En esta sección se caracteriza la estructura cristalina para los dos espesores estudiados, mediante la medición de los parámetros estructurales presentados y explicados en el Capítulo 3. Dada la finalidad de estudiar la influencia de la superficie, todos los resultados corresponden a mediciones tomando como referencia el eje perpendicular a la misma.

Recordemos que la presencia de la superficie, donde el plano en la interfaz es del tipo  $\text{MnO}_2$ , trunca el último octaedro y solo permite definir una pirámide de base tetragonal.

En esta situación se ven plasmadas las limitaciones de los criterios de medición, comentadas al definirlos en el Capítulo 3. Por lo tanto, el parámetro  $\alpha$  no es un buen valor para cuantificar la inclinación en el plano superficial. De igual manera, la distancia  $\Delta Mn$  no puede ser definida en la superficie y para cuantificar el *buckling* recurriremos al parámetro  $d[Mn, \pi]$ . Finalmente, el ángulo de enlace  $\gamma$  está definido unívocamente.

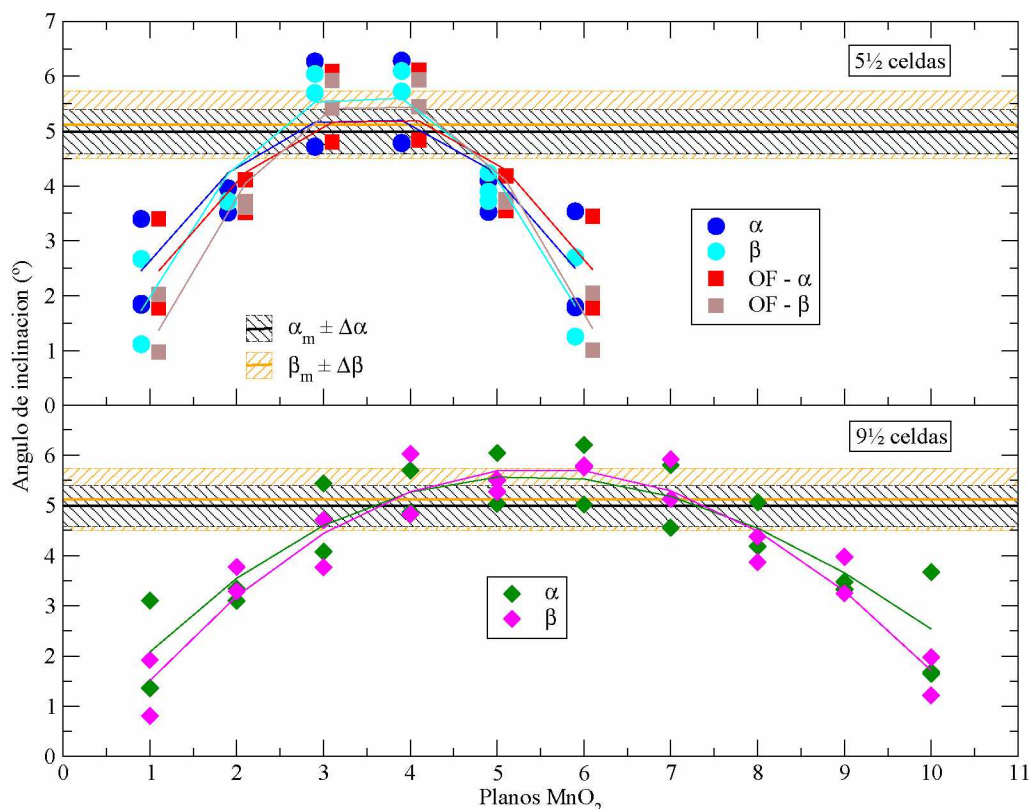
En la Figura 5.4 vemos el ángulo de inclinación de los octaedros definidos por  $\alpha$  y  $\beta$  para los dos espesores de *slabs* distintos. Los resultados corresponden a las estructuras relajadas hasta que el valor de la fuerza sobre cada uno de los átomos sea menor a  $0.04\text{eV}/\text{Å}$ . Aquí, presentamos ambas superceldas sin vacancias de oxígeno y contrastamos los valores con los resultados obtenidos para el volumen de la estructura a fin de evaluar, al menos desde este punto de vista, su validez. Cada parámetro se grafica en función de la profundidad del *slab*, indicada a través de la numeración de los planos consecutivos tipo  $\text{MnO}_2$ . El conjunto de puntos corresponde a la dispersión de los valores de los cuatro octaedros definidos en cada plano para la periodicidad  $2 \times 2$  y se indica mediante una línea horizontal el promedio correspondiente a la celda de volumen.

Como estudio complementario, se ha analizado la influencia de mejorar la descripción de la superficie mediante el artificio del paquete SIESTA de orbitales flotantes (OF) (ver Sección 3.5) en la relajación de la estructura. Este estudio comparativo se ha llevado a cabo solamente para el *slab* de menor espesor por economía de tiempo computacional. Los resultados se incluyen también en la Figura 5.4.

Como se aprecia, se manifiesta una reducción de la inclinación de los octaedros al aproximarnos a la superficie de LSMO. En el plano terminal  $\text{MnO}_2$ , la dispersión de valores es más importante al emplear el parámetro  $\alpha$ , lo que indica desplazamientos mayores de los iones en el plano  $xy$ . Podemos ver que en el *slab* más fino ya se recuperan los valores del volumen de la estructura, por lo que sería suficiente que la representación contemple tres planos atómicos  $\text{MnO}_2$ . Sin embargo, se observa una transición más gradual y continua en el *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas. Respecto a la inclusión de orbitales flotantes, los resultados del *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas con OF son prácticamente coincidentes con los de la representación que no los tiene en cuenta. Podemos concluir que, en la escala de energía de los desplazamientos de los átomos, no es necesario incluir este artificio.

En la Figura 5.5 graficamos el valor del *buckling* del ion Mn en cada uno de los *slabs* como función de la distancia a la superficie. Solamente a partir del criterio de la distancia  $d[Mn, \pi]$  podemos definir el *buckling* para los planos terminales  $\text{MnO}_2$  en ambos *slabs*, sin embargo no podemos asegurar en qué sentido se produce el desplazamiento al medir únicamente su módulo. A partir del parámetro  $\Delta Mn$  sí es posible concluir que el sentido del desplazamiento del ion Mn es siempre hacia la superficie del *slab*, o sea alejándose del seno de la estructura. En general, podemos afirmar que su magnitud decae sistemáticamente hacia el centro del *slab*, en donde se anula por un efecto de compensación de ambas superficies. En la superficie y en la subsuperficie se reportan valores de hasta  $0.1\text{Å}$  para  $\Delta Mn$  y  $d[Mn, \pi]$ .

En relación al empleo de OF, que podemos comparar en el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas, vale la pena resaltar la diferencia entre los valores medidos únicamente para la capa terminal  $\text{MnO}_2$ . Esto permite conjeturar que el *buckling* tiene una estrecha relación con la

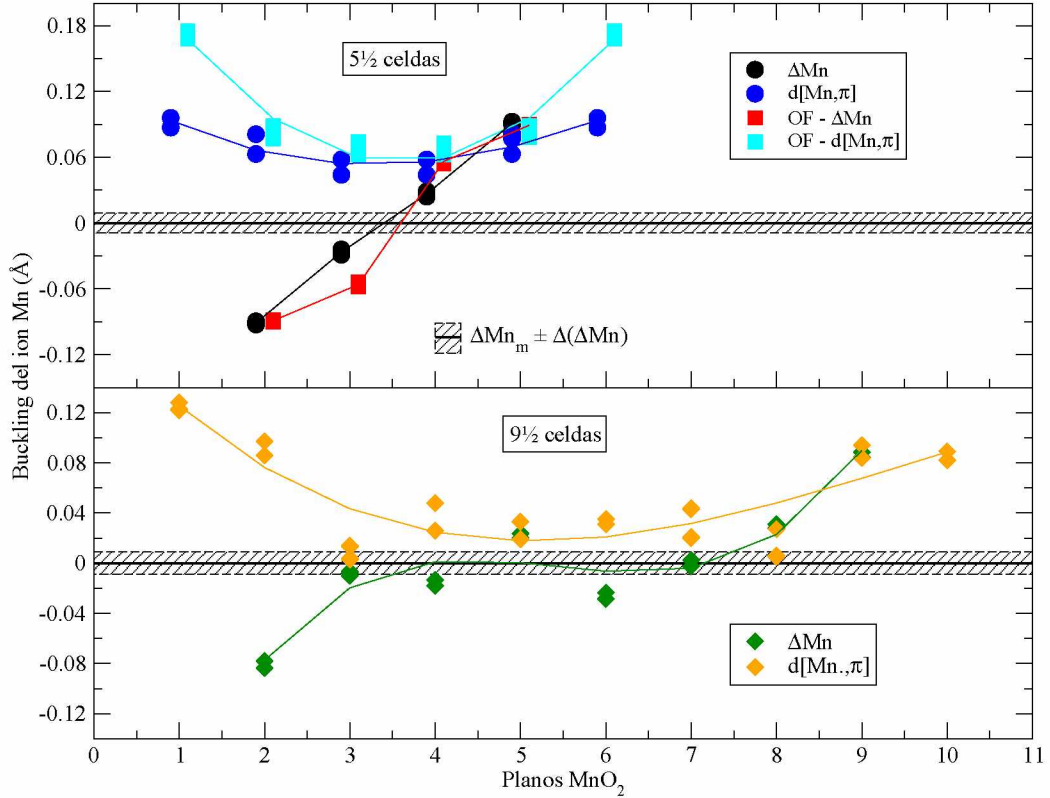


**Figura 5.4:** *Inclinación de los octaedros en función de la profundidad del slab, valorado según los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  (definición en Sección 3.7.1). Para claridad del gráfico se impuso un pequeño corrimiento de la abscisa para cada serie de puntos. Las líneas horizontales continuas negra y anaranjada representan el valor promedio de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , con sus respectivas dispersiones en las regiones sombreadas, de la estructura en volumen LSMO. Se indican valores individuales por cada plano atómico del tipo  $\text{MnO}_2$ . OF indica la implementación de orbitales flotantes en la superficie del slab.*

distribución espacial de las funciones de onda.

Finalmente, el ángulo de enlace entre iones Mn mediados por oxígenos se aprecia en la Figura 5.6. A medida que nos acercamos a la superficie, aumenta el valor del ángulo  $\gamma$  y por ende, la colinealidad de los iones Mn. Ésto concuerda con la tendencia de disminuirse la inclinación de los octaedros para los planos superficiales y subsuperficiales. Todo indica un efecto de hacer más cúbica la simetría de la estructura cristalina. En este caso, el empleo de OF no modifica los valores medidos.

Resumiendo, el comportamiento encontrado es acorde con lo reportado en la literatura y se demuestra el papel fundamental de la superficie, modulando en mayor o menor medida las características geométricas de la red cristalina. En primer lugar, podemos concluir que el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas tiene el espesor suficiente para reproducir las características estructurales de la superficie y del volumen, sin embargo el *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas permite que las distorsiones decaigan más suavemente hacia los valores del volumen. Con respecto al empleo de OF, no resulta necesario salvo para la descripción del fenómeno de *buckling* en la superficie.

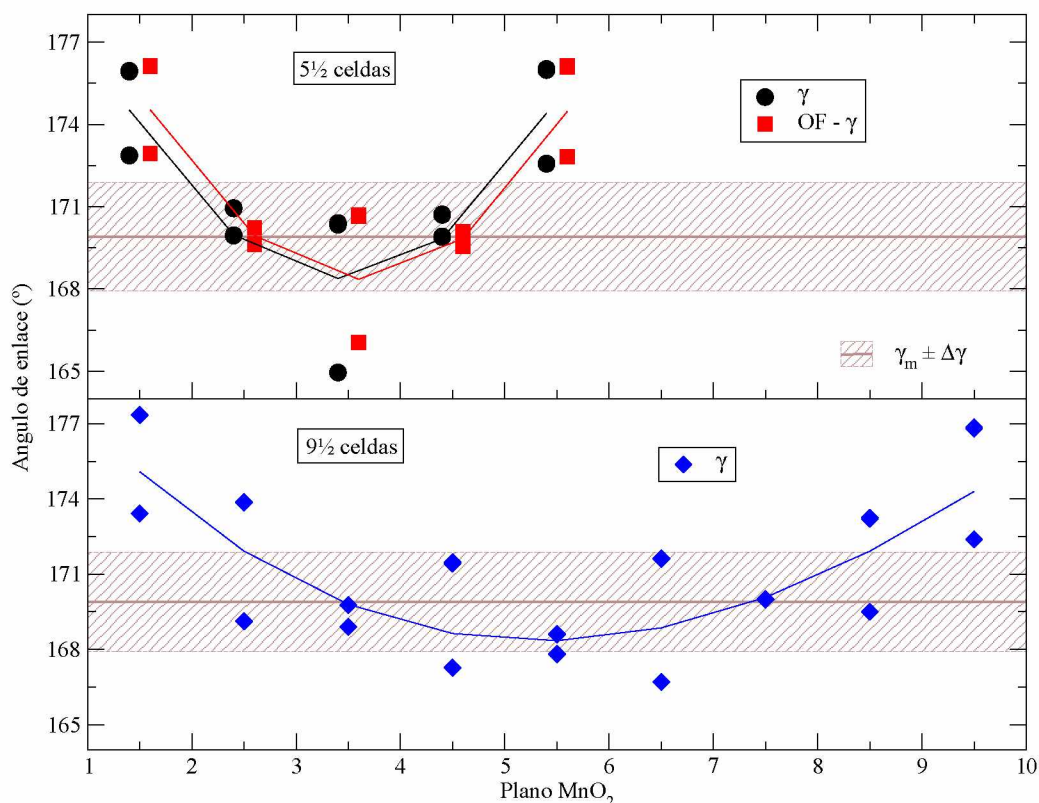


**Figura 5.5:** Buckling de los iones Mn en función de la profundidad del slab, de acuerdo a los dos parámetros considerados  $\Delta Mn$  y  $d[Mn, \pi]$ . Para claridad del gráfico se impuso un pequeño corrimiento de la abscisa para cada serie de puntos. La línea horizontal negra representa el valor promedio y la región rayada la dispersión del parámetro  $\Delta Mn$  de la estructura en volumen LSMO. Se indican valores individuales por cada plano atómico del tipo  $MnO_2$ . Se incluyen los resultados para el cálculo con OF.

## 5.4 Estructura electrónica

En este apartado estudiamos las propiedades electrónicas del sistema en presencia de un defecto extendido como es una superficie, que rompe con la simetría existente en el volumen. En particular, analizamos la DOS y PDOS, teniendo como referencia los espectros hallados en el capítulo anterior y las conclusiones a las cuales hemos arribado. Se aplican las mismas consideraciones ya mencionadas en relación al cálculo de las densidades de estado y su visualización. El análisis se centra en el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas, para permitirnos comparaciones con la descripción de la superficie mediante la implementación de orbitales flotantes.

En la Figura 5.7 se presentan la DOS total y la PDOS en cada especie atómica para los dos espesores estudiados. Se observa que la dimensionalidad del sistema no destruye el comportamiento medio-metálico, por lo tanto sería factible en primera instancia el uso de películas delgadas de LSMO en aplicaciones que requieran esta propiedad. En cambio, el valor del *gap* se reduce para el canal de espín *down* a 1.1eV para el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas y 1.3eV aproximadamente para el *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas ( $gap_{vol}=2.1eV$ ).

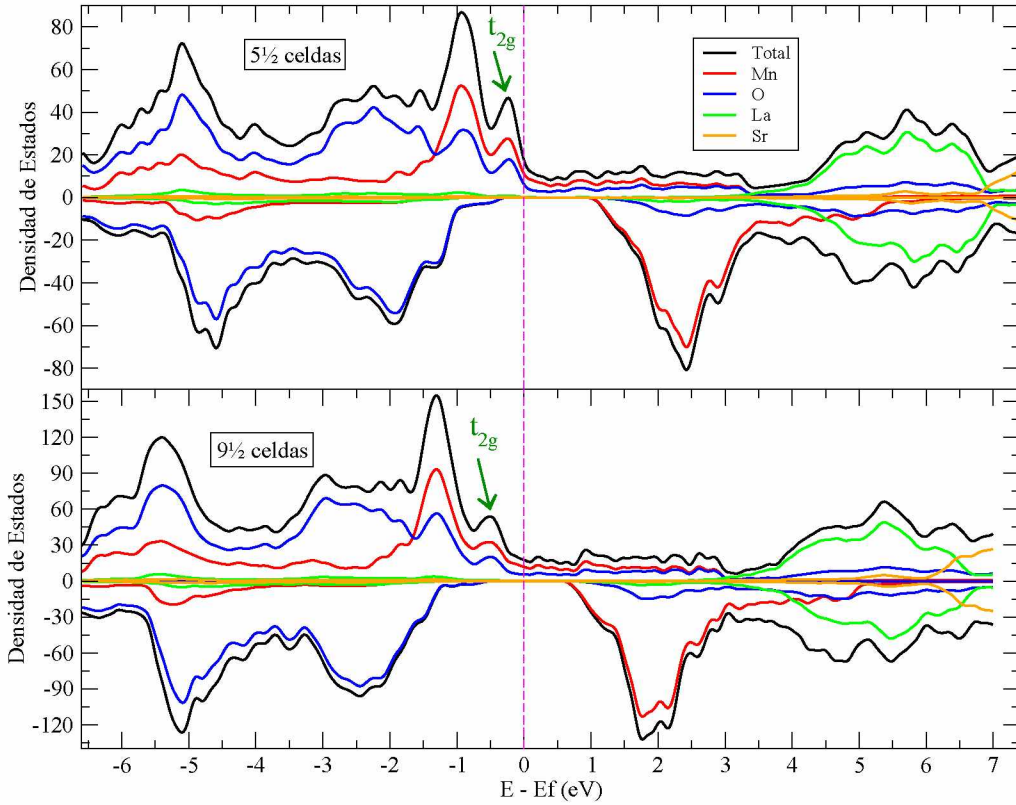


**Figura 5.6:** Ángulo de enlace  $\gamma$  de los iones Mn en función de la profundidad del slab. Para claridad del gráfico se impuso un pequeño corrimiento de la abscisa para cada caso. La línea horizontal marrón representa el valor promedio y la región rayada la dispersión del parámetro  $\gamma$  de la estructura en volumen LSMO. Se indican valores individuales por cada plano atómico del tipo  $\text{MnO}_2$ .

En líneas generales, podemos decir que existe un corrimiento de todos los niveles hacia el nivel de Fermi para ambos canales de conducción en los dos casos estudiados al reducirse el espesor de la película. Se sigue observando una importante hibridización de las bandas deslocalizadas  $2p$  del oxígeno y  $e_g$  del manganeso. Estas bandas están semillenas y atraviesan el nivel de Fermi para el espín  $up$ . El pico más importante en ocupación, localizado aproximadamente en 1eV por debajo de  $E_f$ , sigue correspondiendo a los niveles  $t_{2g}$  del Mn, que también se encuentra levemente corrido hacia el nivel de Fermi con relación al volumen. La característica más notoria y que se hace más relevante para el *slab* más fino es la aparición de un pico localizado por debajo del nivel de Fermi (0.5eV) en el canal  $up$ . Este pico es la suma de niveles  $2p$  del O y del aporte de determinados niveles del Mn.

Para profundizar el análisis, en la Figura 5.8 proyectamos sobre los planos atómicos  $\text{MnO}_2$  superficial, subsuperficial y central del *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas. Hemos limitado el estudio a los orbitales  $3d \{e_g, t_{2g}\}$  de los iones Mn. Es esperable que para la capa terminal se rompa la degeneración que se observó para los subniveles  $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$  y  $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$ , debido a la disminución de la simetría generada por la superficie.

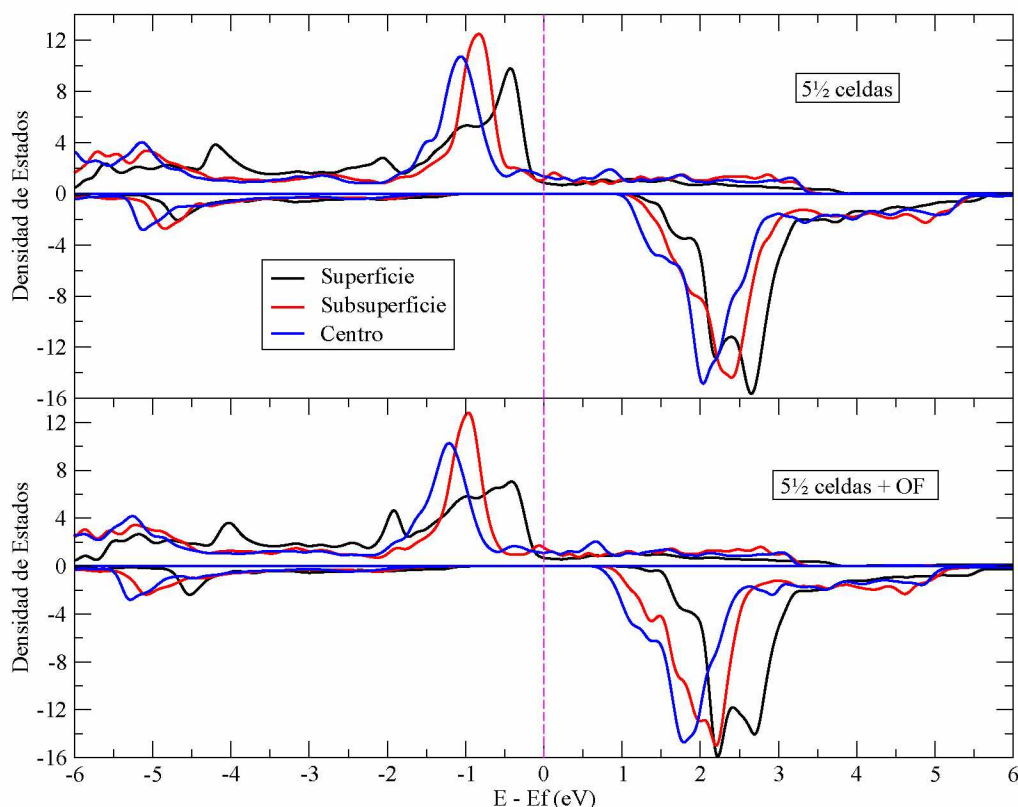
Se observa un desplazamiento de los niveles electrónicos hacia mayores energías a



**Figura 5.7:** DOS y PDOS en cada especie atómica. El cuadro superior corresponde al slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas y el cuadro inferior al slab de  $9\frac{1}{2}$  celdas. El eje de ordenadas está normalizado al número de átomos de cada celda. Se señala la contribución del pico en  $-0.5\text{eV}$ , debajo del nivel de Fermi (ver texto).

medida que nos aproximamos a la superficie. La curva representativa del centro del *slab* es prácticamente coincidente con la referencia del volumen en cuanto a su forma, sin embargo existe todavía un pequeño desplazamiento hacia energías superiores. Esto podría estar motivado porque la diferencia en la estequiometría, aunque leve, modifica la posición del nivel de Fermi; pero debemos tenerlo presente al determinar si este espesor es suficiente para una descripción precisa de una película delgada. Comparando las PDOS (descompuesta en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ ) para el caso con OF, podemos concluir que la descripción se modifica solamente para el plano superficial, dando lugar a una banda mucho más deslocalizada.

A continuación presentamos la PDOS en todos los subniveles  $3d$  de los iones Mn superficiales (ver Figura 5.9), para el caso de la implementación de OF. Aquí se presentan los fenómenos más interesantes y las diferencias más marcadas respecto al volumen de la estructura. La banda  $t_{2g}$  tiene una componente dispersiva, debido particularmente a la ocupación mayormente extendida en energías por debajo del nivel de Fermi de los orbitales con componentes fuera del plano  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ . La ocupación del conjunto de orbitales  $t_{2g}$  decrece abruptamente en valores muy próximos a  $E_f$  indicando que está llena, el cual es atravesado solamente por la banda  $e_g$ . La contribución a la banda  $e_g$  por debajo del nivel de Fermi, se debe casi totalmente a la componente fuera del plano  $d_{z^2}$ . La



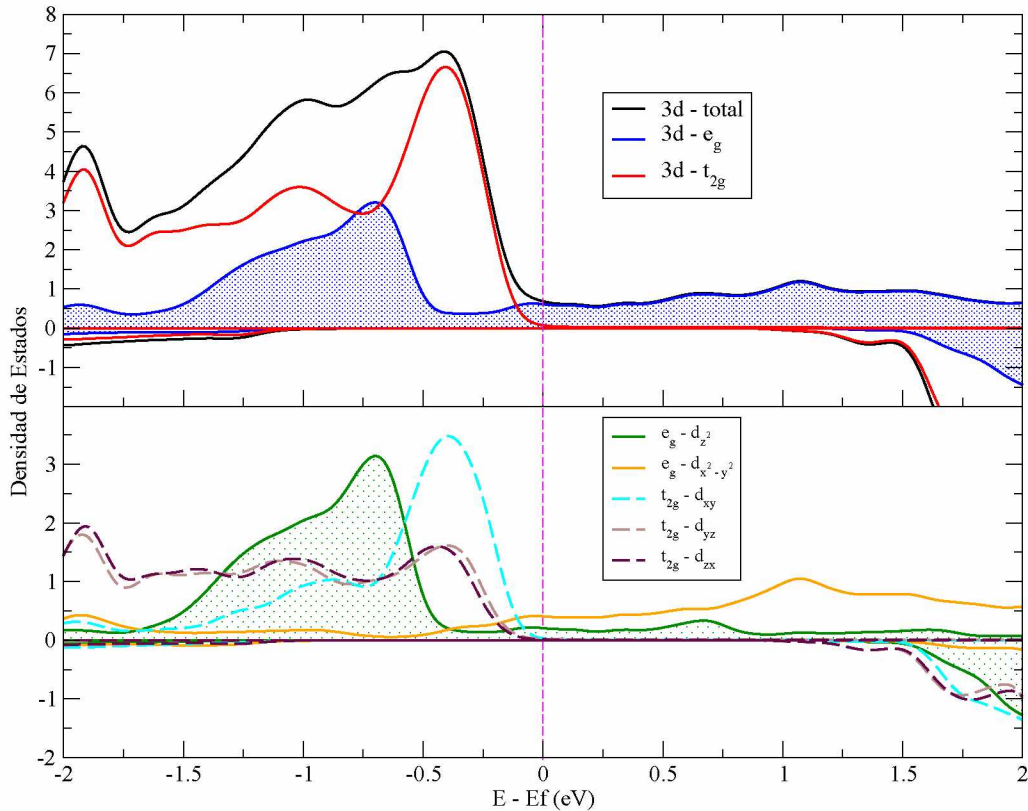
**Figura 5.8:** PDOS en los orbitales  $3d \{e_g, t_{2g}\}$  de todos los átomos de Mn en planos tipo  $\text{MnO}_2$  a medida que nos acercamos al centro del slab. El cuadro superior corresponde al slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas sin orbitales flotantes y el cuadro inferior al mismo slab con orbitales flotantes.

componente en el plano  $d_{x^2-y^2}$  se despuebla significativamente en relación al volumen y es extremadamente dispersiva en energías. Como consecuencia del uso de OF, el subnivel  $d_{z^2}$  se desplaza hacia menores energías, lo que justifica el incremento del ancho de la banda  $3d$ .

Remitiéndonos nuevamente a la Figura 5.7, ahora somos capaces de decir que el pico de menor altura relativa situado en  $0.5\text{eV}$  (señalado mediante una flecha verde) por debajo del nivel de Fermi, surge de orbitales  $t_{2g}$  de los iones Mn del plano superficial. Ésto nos permite justificar la diferencia de alturas relativas que existe para los dos espesores, ya que la relación entre superficie y volumen es mayor para el menor espesor de película. A partir de los resultados del análisis estructural y electrónico, podemos concluir que la implementación de los orbitales flotantes es fundamental para el estudio del *buckling* en la superficie, relacionado íntimamente con la ocupación del nivel  $d$ .

## 5.5 Vacancias en el *slab*

Una vez realizada la descripción estructural y electrónica de los *slabs* sin defectos, la siguiente etapa es introducir vacancias en la celda y llevar a cabo un análisis análogo al anterior. Se presentan resultados del *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas (con y sin OF) y del *slab* de  $9\frac{1}{2}$



**Figura 5.9:** Desdoblamiento de los cinco orbitales 3d de los átomos de Mn en el plano superficial  $\text{MnO}_2$ . Slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas con orbitales flotantes. En el cuadro inferior, las líneas llenas corresponden a los subniveles  $e_g$   $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$  y las líneas de trazos, a los subniveles  $t_{2g}$   $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$ .

celdas.

Uno de los objetivos de esta tesis es evaluar la energía de formación de una vacancia en función de la profundidad a la cual es creada la misma dentro del *slab*. Sin embargo, para una estructura de capas del compuesto dopado  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (donde  $\delta$  indica la concentración de vacancias), existen una serie de factores acoplados que hace necesario ampliar los casos de cálculo. En primer lugar, las direcciones en el plano  $xy$  y la dirección fuera del plano  $z$  dejan de ser equivalentes, de esta manera tenemos que diferenciar una vacancia generada en un plano del tipo  $\text{MnO}_2$  y uno  $\text{LaSrO}$ . En segundo lugar, la modelización del dopaje mediante el reemplazo explícito de iones  $\text{La}^{3+}$  por iones  $\text{Sr}^{2+}$  ocasiona que sitios que pertenecen al mismo plano atómico puedan ser a su vez diferenciados por la distancia a los iones dopantes  $\text{Sr}^{2+}$ . Finalmente, existe la posibilidad de que se produzca un cambio en el orden magnético local inducido por la presencia de una vacancia, como se puede conjeturar a partir de los resultados del Capítulo 4.

Para ordenar los conceptos anteriores se presenta la Tabla 5.2, en donde se enlistan las vacancias para todos los casos de estudio. Para especificar la denominación de cada sitio vacante, se indica el tipo y número de plano atómico al que pertenece. Para cuantificar las distancias a los cationes dopantes, se ha tomado un indicador del entorno del sitio

vacante que resume la cantidad de iones  $\text{Sr}^{2+}$  que podríamos considerar primeros vecinos y segundo vecinos en un modelo simple de esferas concéntricas (ver Sección 4.6).

Para el caso del *slab* más fino hemos modelado también la situación de tener dos sitios vacantes, ubicados en posiciones equivalentes en relación al plano especular definido por el plano central de  $\text{LaSrO}$ . Este análisis nos permite vislumbrar una distancia mínima de interacción de los defectos.

<i>slab</i> de $5\frac{1}{2}$ celdas				<i>slab</i> de $9\frac{1}{2}$ celdas		
Denominación		Plano at.	Entorno de Sr	Denom.	Plano at.	Entorno de Sr
VO5	VO5-105	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_2$	VO5	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_2$
VO6	VO6-106	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_2$	VO6	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_2$
VO7	VO7-107	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_1$	VO7	$\text{MnO}_2$ (1)	$1 \times D_1$
VO19	VO19-97	$\text{LaSrO}$ ( $1\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$	VO19	$\text{LaSrO}$ ( $1\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 1 \times D_2$
VO25	VO25-85	$\text{MnO}_2$ (2)	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$	VO25	$\text{MnO}_2$ (2)	$2 \times D_2$
VO27	VO27-87	$\text{MnO}_2$ (2)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$	VO27	$\text{MnO}_2$ (2)	$2 \times D_1$
VO38	VO38-80	$\text{LaSrO}$ ( $2\frac{1}{2}$ )	$2 \times D_1 + 2 \times D_2$	VO38	$\text{LaSrO}$ ( $2\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 3 \times D_2$
VO45	VO45-67	$\text{MnO}_2$ (3)	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$	VO45	$\text{MnO}_2$ (3)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$
VO47	VO47-65	$\text{MnO}_2$ (3)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$	VO47	$\text{MnO}_2$ (3)	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$
VO57	—	$\text{LaSrO}$ ( $3\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 4 \times D_2$	VO57	$\text{LaSrO}$ ( $3\frac{1}{2}$ )	$2 \times D_1 + 2 \times D_2$
				VO65	$\text{MnO}_2$ (4)	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$
				VO67	$\text{MnO}_2$ (4)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$
				VO77	$\text{LaSrO}$ ( $4\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 4 \times D_2$
				VO78	$\text{LaSrO}$ ( $4\frac{1}{2}$ )	$1 \times D_1 + 4 \times D_2$
				VO87	$\text{MnO}_2$ (5)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$
				VO97	$\text{LaSrO}$ ( $5\frac{1}{2}$ )	$2 \times D_1 + 2 \times D_2$
				VO99	$\text{LaSrO}$ ( $5\frac{1}{2}$ )	$2 \times D_1 + 2 \times D_2$
				VO105	$\text{MnO}_2$ (6)	$1 \times D_1 + 2 \times D_2$
				VO107	$\text{MnO}_2$ (6)	$2 \times D_1 + 1 \times D_2$

**Tabla 5.2:** Detalle de las vacancias propuestas para los casos de estudio. Se indica su denominación en el *slab*, el plano atómico al que pertenece y un índice característico de su entorno.  $D_1$  es la menor distancia entre una vacancia y un catión  $\text{Sr}^{2+}$ , y  $D_2$  la distancia más próxima siguiente. Los coeficientes numéricos que multiplican estas cantidades representan el número de cationes  $\text{Sr}^{2+}$ .

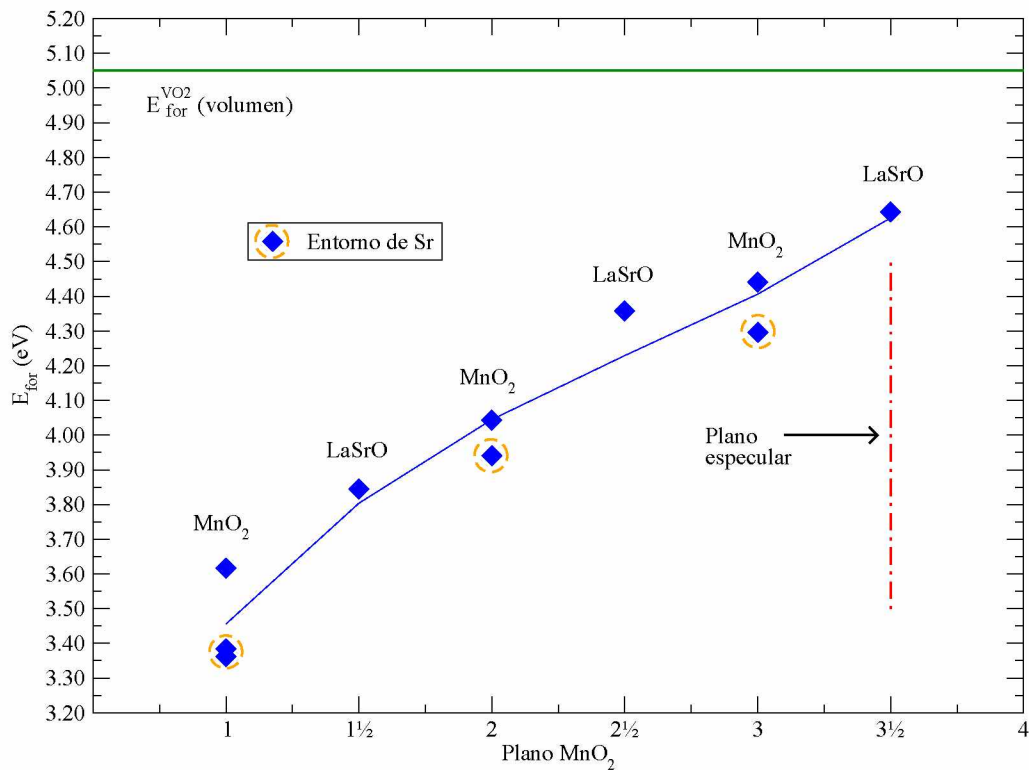
### 5.5.1 Energía de formación

La energía de formación de una vacancia ha sido calculada a partir de la Ec. (2.4), en donde las energías involucradas corresponden a los sistemas relajados hasta el valor de corte ( $0.04\text{eV}/\text{Å}$ ). El valor de la energía de  $1/2E_{\text{O}_2}$  surge de cálculos propios aplicando la misma metodología, bases y pseudopotenciales que para el sistema de estudio.

En la Figura 5.10 graficamos las energías de formación de las vacancias en función de la profundidad del *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas, clasificada por el número de plano. Como era esperable,

se manifiesta una tendencia monótonica creciente de los valores de energía de formación a medida que nos adentramos en el material. Como observamos, para cada plano atómico encontramos una dispersión de los valores y hemos podido correlacionar satisfactoriamente este hecho con la cercanía de iones  $\text{Sr}^{2+}$ , medida por el índice del entorno de  $\text{Sr}^{2+}$ . En el gráfico están circundados los menores valores de  $E_{for}$  que se corresponden con posiciones que están más alejadas de los cationes dopantes o que tienen una menor densidad local de iones  $\text{Sr}^{2+}$ .

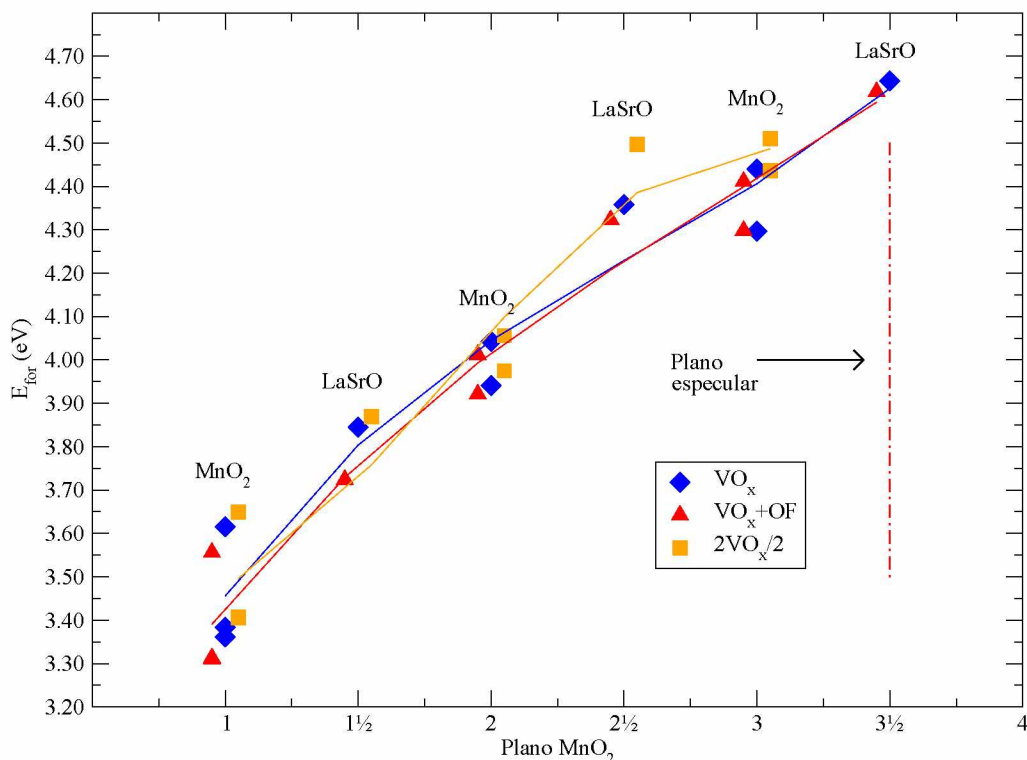
En este caso, es conveniente recordar que la celda de volumen utilizada como referencia para validar los cálculos no tiene exactamente la misma estequiometría. Dicho esto, hemos incluido en el gráfico una línea horizontal que corresponde al valor de  $E_{for}$  para la vacancia  $\text{VO}_2$  de la celda de volumen, correspondiente al caso de mínima energía de formación. Podemos ver que el valor de la energía de formación para la posición de mayor profundidad en el *slab* difiere notablemente de la referencia de volumen.



**Figura 5.10:** Energía de formación de vacancias en función de la profundidad en el slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas. La línea horizontal verde es el valor de referencia del volumen para la  $\text{VO}_2$ . Se han circundado con una línea de trazos naranja las posiciones en las cuales la densidad de vecinos  $\text{Sr}^{2+}$  es menor. Se indica también la posición del plano especular  $\text{LaSrO}$  en el centro del slab.

En el *slab* más fino, se ha evaluado cómo influye en el cálculo de las energías de formación, la inclusión de OF. Para esto, presentamos las energías de formación para las mismas posiciones en el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas. También se han introducido dos vacancias simultáneas en posiciones simétricas respecto al plano especular del *slab* y por esta forma de construcción, las vacancias se acercan mutuamente a medida que disminuye la distancia

a dicho plano. Toda esta información se resume en la Figura 5.11, en donde superponemos la misma curva de la Figura 5.10 con la energía de formación en función de la profundidad para la simulación con OF y con la curva correspondiente a la mitad de la energía de formación para el caso de dos vacancias simultáneas.

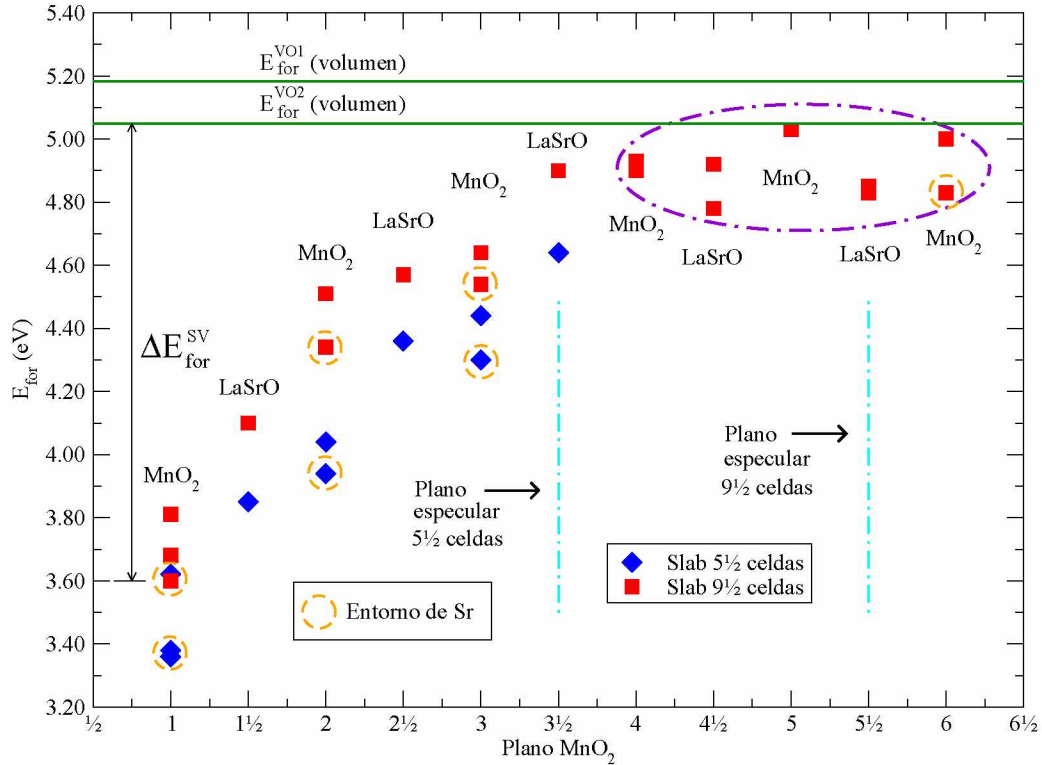


**Figura 5.11:** Energía de formación de vacancias en función de la profundidad para el slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas. El símbolo azul corresponde a una sola vacancia, el símbolo rojo, agregando los OF en la superficie y el símbolo amarillo, al caso de dos vacancias especulares en el slab.

Si comparamos la situación con y sin OF, vemos que sistemáticamente disminuye el valor de la energía de formación de la vacancia. A los fines prácticos, la implementación es trivial para los valores más allá de la subsuperficie (es decir, el plano atómico  $\text{MnO}_2$  terminal y el plano LaSrO subsiguiente). La diferencia de energía para estos casos es del orden de 0.1eV, mientras que para los planos siguientes se reduce a 0.03eV. Si comparamos la situación con una y dos vacancias, vemos que prácticamente tiene el mismo costo energético crear una vacancia que tomar la mitad del costo energético de crear un par de vacancias. Esta tendencia se mantiene hasta una determinada profundidad, a partir de la cual los puntos se separan, indicando que existe una interacción de alguna clase entre los defectos y que la misma motiva a que haya que invertir mayor cantidad de energía en generar sitios vacantes cercanos.

A partir de los resultados anteriores, se ha determinado como curso de acción introducir vacancias en el slab de  $9\frac{1}{2}$  celdas. Nos limitamos a estudiar solamente la situación de una vacancia y no utilizamos el artificio de OF, debido en parte a la economía de recursos computacionales y en parte a que consideramos sólidos los resultados previamente

obtenidos. Así, en la Figura 5.12 graficamos las curvas de energía de formación para ambos *slabs*, con fines comparativos.



**Figura 5.12:** Energía de formación de vacancias en función de la profundidad. Se presentan los dos espesores estudiados, incluyendo los valores de referencia de los cálculos en volumen. La profundidad de la vacancia aumenta hacia la derecha (para mayor detalle, ver texto).

Hemos incluido los resultados del *slab* más fino para apreciar que existe una diferencia prácticamente constante para todos los puntos de la curva de energía de formación. Enfocándonos en el *slab* de  $9 1/2$  celdas, se puede imaginar una curva que crece monótonicamente y se hace asintótica para los puntos correspondientes a los planos más cercanos al centro del *slab* (a partir del tercer plano  $MnO_2$ ). Además, los valores alcanzados en el *plateau* son coincidentes con los resultados del volumen de LSMO, utilizados como referencia. Finalmente, es notorio que existe un grado de dispersión de valores para planos que responden a la estructura de volumen.

Para valorar la diferencia en el costo energético de crear una vacancia en la superficie con respecto al volumen, hemos tomado  $\Delta E_{for}^{SV} = E_{for}^{VO5}(Slab) - E_{for}^{VO2}(Volumen)$ , correspondientes a los menores valores de energía de formación para el *slab* de  $9 1/2$  celdas y la celda de volumen de igual estequiometría.  $\Delta E_{for}^{SV} = -1.45 eV$ , por lo tanto generar una vacancia superficial es más favorable en términos de energía dentro del orden de 1.5 eV. También vemos revalidada la tendencia que existe para un mismo plano atómico de que la energía de formación es menor para sitios con una menor densidad de cationes  $Sr^{2+}$  en sus proximidades. Este resultado deja abierta una línea de investigación para trabajos futuros, con el fin de analizar fenómenos como la migración de los iones  $Sr^{2+}$

hacia la superficie, el *clustering* y su interacción con defectos de la red, como vacancias de oxígeno. Estas preguntas pueden ser relevantes para fenómenos involucrados en celdas de combustible SOFC. Aquí solamente comentamos los resultados obtenidos, pues un análisis más profundo escapa al alcance de esta tesis.

Para complementar el análisis, presentamos las poblaciones de Mulliken en la Tabla 5.3, para todos los casos. Referimos al lector a la Tabla 4.5 para observar que los puntos circundados con una línea violeta en la Figura 5.12, que alcanzan un valor constante de  $E_{for}$ , tienen una distribución de carga electrónica muy similar a la vacancia denominada VO2 de la celda de volumen. Acompañando este aumento en la energía, a medida que nos acercamos al volumen, se hace mayor la localización de carga en los sitios asociados a la vacancia y aumenta el grado de polarización. Este análisis parece indicar que existe una física que subyace estos fenómenos, probablemente ligada al orden magnético del sistema. Nuevamente, profundizar en el análisis de este tema, abre nuevas vías de investigación para estudios posteriores. Solamente presentamos las correlaciones encontradas.

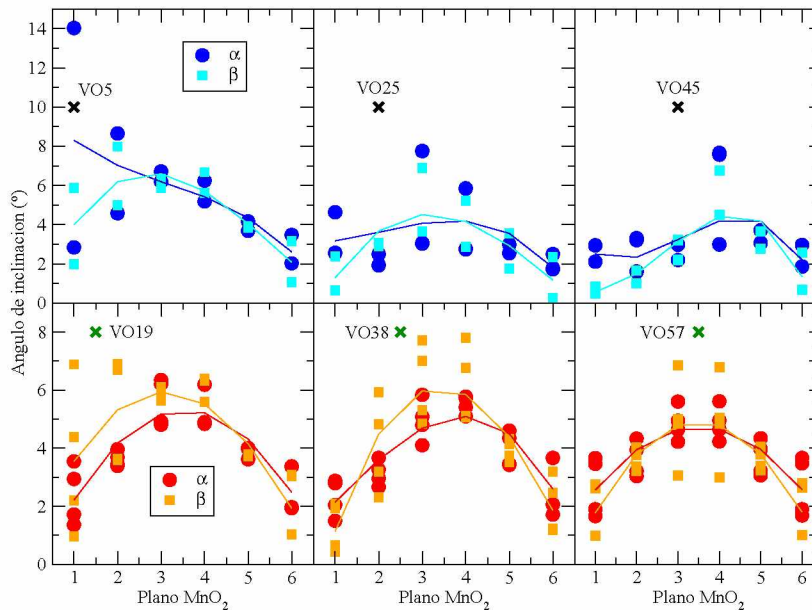
Denominación	$Q_{up}$	$Q_{down}$	Polarización ( $\Sigma Q_{up} - Q_{down}$ )
VO5	0.289	0.157	0.132
VO6	0.292	0.159	0.133
VO7	0.283	0.136	0.147
VO19	0.387	0.237	0.150
VO25	0.379	0.257	0.122
VO27	0.381	0.206	0.175
VO38	0.410	0.242	0.168
VO45	0.416	0.220	0.196
VO47	0.419	0.241	0.178
VO57	0.436	0.210	0.226
VO65	0.471	0.248	0.223
VO67	0.446	0.210	0.236
VO77	0.472	0.244	0.228
VO78	0.456	0.235	0.221
VO87	0.457	0.207	0.250
VO97	0.438	0.212	0.226
VO99	0.453	0.221	0.232
VO105	0.450	0.235	0.215
VO107	0.452	0.211	0.241

**Tabla 5.3:** Poblaciones de Mulliken en los orbitales flotantes que modelan el sitio vacante del slab de  $9\frac{1}{2}$  celdas y la polarización local. Los sitios vacantes están ubicados en orden creciente de profundidad dentro del slab.

### 5.5.2 Análisis estructural

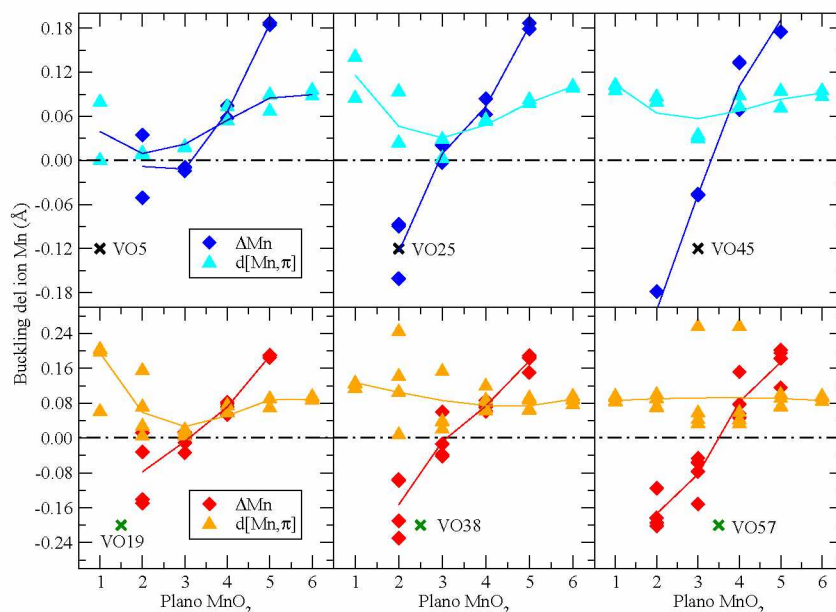
A continuación se presenta el análisis geométrico para las estructuras con un sitio vacante. Graficamos solamente los resultados correspondientes al *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas con vacancias de oxígeno en cada plano atómico (se ha realizado el mismo análisis para el *slab* más grueso, los resultados son acordes y no se pretende redundar). Tomaremos como indicadores la misma serie de parámetros ya mencionados con anterioridad para describir la distorsión de la red cristalina. En todas las figuras están graficados valores individuales.

En la Figura 5.13 se grafican los resultados para la inclinación de los octaedros, medida por el ángulo  $\alpha$  y  $\beta$ . Se muestran los valores individuales de cada octaedro con la finalidad de apreciar que la distorsión generada es de carácter local. Podemos apreciar una contribución diferente para vacancias ubicadas en planos  $\text{MnO}_2$  y en planos  $\text{LaSrO}$ , pero siempre se produce un aumento en la inclinación de los octaedros que son vecinos próximos. Vale la pena aclarar nuevamente que los parámetros para caracterizar la estructura cristalina son válidos al suponer que los octaedros son regulares en su geometría, la distorsión producida al remover un átomo de oxígeno debe ser tenida en cuenta conceptualmente para cada situación con el fin de ponderar la medida.

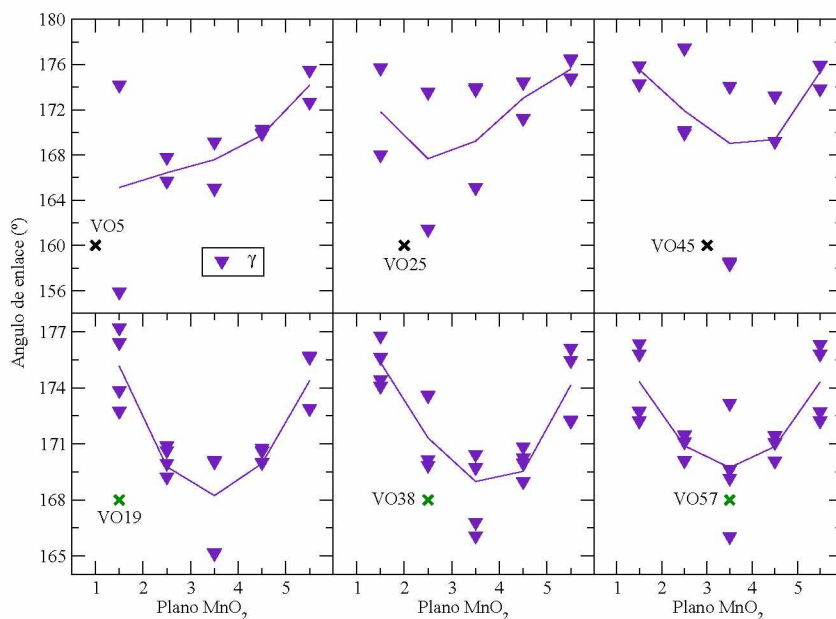


**Figura 5.13:** Ángulo de inclinación del octaedro respecto al eje  $[001]$  en función de la profundidad. Los planos  $\text{MnO}_2$  se identifican mediante números enteros. La posición de la vacancia se marca con una cruz con fines orientativos. Los tres cuadros superiores corresponden a vacancias en planos  $\text{MnO}_2$  y los tres inferiores a vacancias en planos  $\text{LaSrO}$ . De izquierda a derecha aumenta la distancia de la vacancia a la superficie.

La Figura 5.14 muestra el *buckling* de los iones  $\text{Mn}$ , según los criterios  $\Delta Mn$  y  $d[Mn, \pi]$ . La Figura 5.15 muestra el ángulo de enlace entre octaedros en la dirección perpendicular al plano. Las modificaciones en la estructura cristalina ocasionada por los defectos no difiere de lo encontrado para el estudio de volumen y la profundidad no resulta un factor preponderante en las conclusiones.



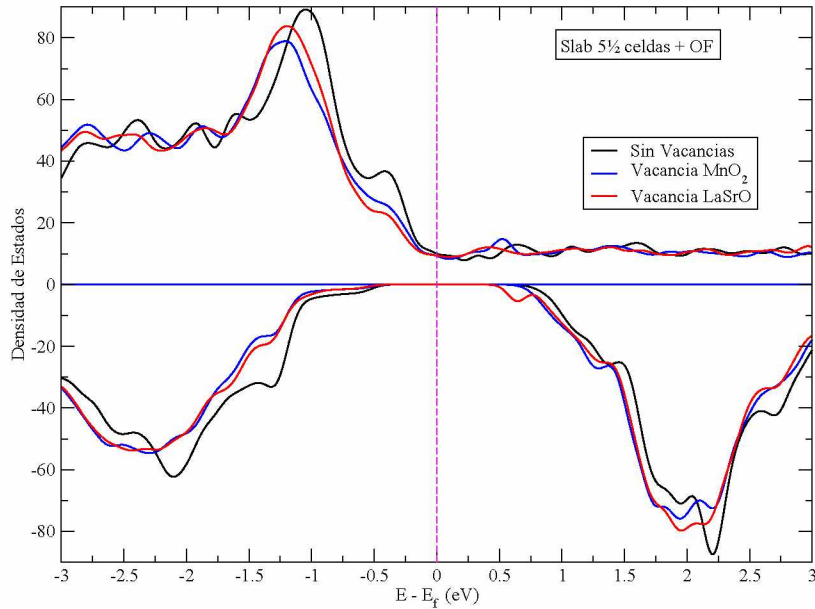
**Figura 5.14:** Buckling del ion Mn en función de la profundidad. La disposición de los gráficos es igual que en la Figura 5.13.



**Figura 5.15:** Ángulo de enlace entre octaedros Mn-O-Mn en función de la profundidad. La disposición de los gráficos es igual que en la Figura 5.13.

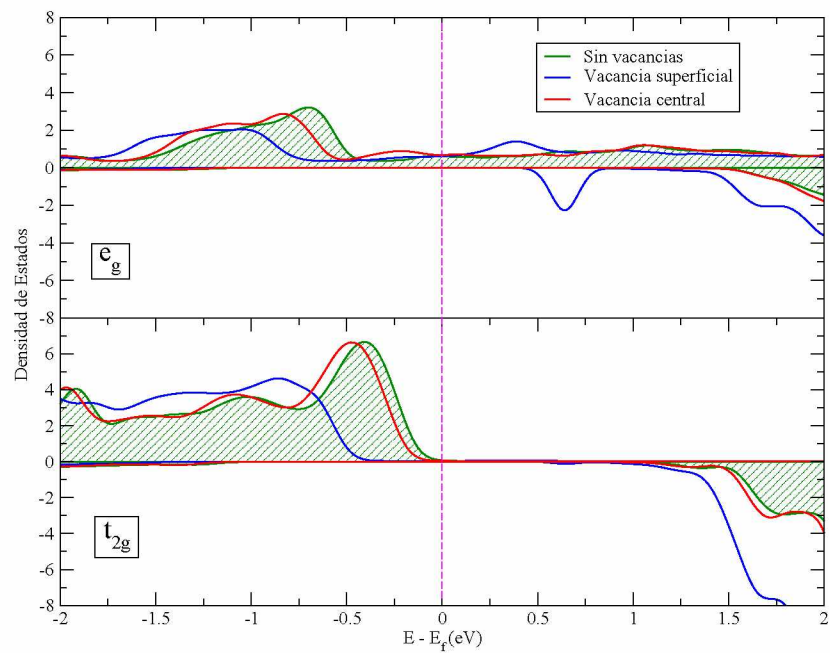
### 5.5.3 Estructura electrónica

A continuación se presenta el análisis de la estructura electrónica para los *slabs* con una vacancia de oxígeno. En la Figura 5.16 vemos la DOS para el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas con y sin vacancias de oxígeno en su superficie. Se aprecia que los estados electrónicos están desplazados hacia menores energías al existir una vacancia. El pico característico del *slab* en  $-0.5\text{eV}$ , originado por la ocupación de niveles  $t_{2g}$  en los planos superficiales, se observa ligeramente reducido. En el canal de espín *down* aparece un pico de ocupación asociado con los estados electrónicos de la vacancia por encima del nivel de Fermi, notorio para la vacancia situada en el plano subsuperficial LaSrO. El carácter medio-metálico se mantiene para la concentración de vacancias estudiada.



**Figura 5.16:** DOS del slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas con la implementación de OF. Las curvas corresponden al sistema sin defecto de oxígeno, al caso de una vacancia de oxígeno en el plano superficial de  $\text{MnO}_2$  (1), y a una vacancia en el plano LaSrO subsiguiente ( $1\frac{1}{2}$ ).

Finalmente, en la Figura 5.17 graficamos la PDOS para el *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas (con la implementación de OF) proyectada en los subniveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  del Mn. Se muestra la estructura electrónica para vacancias generadas a distinta profundidad para el tipo de plano atómico LaSrO. En relación a vacancias en el plano central, podemos concluir que los subniveles no se ven mayormente modificados, en acuerdo con los resultados obtenidos del estudio en volumen. Sin embargo, si la vacancia es superficial, encontramos características que nos permiten explicar los resultados expuestos en la Figura 5.16. Los picos característicos del canal *up* por debajo del nivel de Fermi, para los subniveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ , se desplazan hacia menores energías. También aparece un pico localizado en la banda de conducción  $e_g$  del canal *down*, disminuyendo el valor del *gap*.



**Figura 5.17:** PDOS en los niveles  $d$   $\{e_g, t_{2g}\}$  de los iones  $Mn$  del slab de  $5\frac{1}{2}$  celdas con OF, para vacancias a distintas profundidades comparadas a la referencia sin vacancias.

# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

En esta tesis de maestría hemos abordado el estudio de óxidos complejos de manganeso, denominados manganitas, mediante cálculos de primeros principios. El trabajo principal consistió en describir la influencia de las vacancias de oxígeno en las propiedades estructurales y electrónicas de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO). Particularmente, hemos querido explorar la modelización de películas delgadas de LSMO debido a su potencial aplicación en diferentes áreas tecnológicas, tales como dispositivos para espintrónica, cátodos de celdas de combustible, dispositivos de memoria, etc. Este trabajo se centró en la determinación de la energía de formación de vacancias de oxígeno en diferentes capas de una superficie LSMO (001) con terminación  $\text{MnO}_2$ , para cuantificar la diferencia en el costo energético de crear una vacancia superficial y el mismo defecto en el volumen de la estructura. En forma complementaria, nos propusimos hacer una descripción mediante parámetros geométricos de la estructura cristalina, con y sin vacancias de oxígeno.

En un primer lugar, el desafío de caracterizar la estructura cristalina nos llevó a tener que definir formalmente los parámetros empleados para cuantificar las distorsiones particulares que presentan los compuestos que cristalizan en la estructura perovskita. Los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  permiten medir la inclinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$ , el *buckling* de los iones Mn fue valorado por las distancias  $\Delta Mn$  y  $d[Mn, \pi]$  y finalmente  $\gamma$  define el ángulo de enlace Mn-O-Mn.

Hemos estudiado los casos de dos espesores de película distintas, el más fino lo denominamos *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas y el de mayor espesor,  $9\frac{1}{2}$  celdas. Los resultados del análisis estructural para ambos casos fueron contrastados con los valores de referencia, obtenidos a partir de una celda de volumen, para la cual aplicamos los mismos criterios de caracterización. En los dos espesores estudiados se recuperan los valores correspondientes al volumen en los planos centrales del *slab*, sin embargo hay una transición más suave y paulatina de los valores característicos de la superficie hacia los valores representativos del volumen en el *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas.

La inclinación de los octaedros es menor en las capas superficiales y aumenta con la profundidad. En el centro del *slab*, la inclinación es del orden de  $5^\circ$ , mientras que en la superficie se reduce a  $2^\circ$ . Igualmente, existe una dispersión de los valores para cada plano atómico y una diferencia sutil en función del criterio adoptado. El *buckling* de los iones Mn es un fenómeno que no se manifiesta en el volumen de la estructura, y de igual

manera, en el centro de ambos *slabs* su valor es prácticamente nulo. En la superficie, el desplazamiento de los iones Mn alcanza magnitudes del orden de  $0.1\text{\AA}$ , y para el *slab* estudiado, el sentido del mismo es siempre alejándose del seno de la estructura. El ángulo del enlace Mn-O-Mn adopta un valor promedio en la superficie de  $175^\circ$ , respecto a un valor de  $170^\circ$  en el volumen. Ésto indica una mayor colinealidad de los iones Mn y O, lo cual se condice con la menor inclinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$  al acercarnos a los planos terminales.

En esta tesis se ha empleado el código computacional de cálculo SIESTA, el cual utiliza una base de orbitales localizados para describir las funciones de onda. En este caso, para mejorar la descripción electrónica de los estados asociados a la superficie del material y a los sitios vacantes, existe una implementación disponible en SIESTA denominada orbitales flotantes (OF) que hemos puesto en práctica. En relación a la caracterización estructural, podemos concluir que el uso de OF es necesario únicamente para la descripción del *buckling* de los iones Mn de la superficie. Los resultados obtenidos para los demás parámetros y en capas más internas, prácticamente no difieren de la situación de no tener dicho artificio.

Con respecto al estudio de la estructura electrónica, vale la pena mencionar que en los dos espesores de película se sigue verificando el carácter medio-metálico del material. Sin embargo, debido a la superficie, los estados electrónicos asociados con planos próximos a la misma presentan un corrimiento hacia menores energías. Ésto da lugar a un pico característico cercano al nivel de Fermi en el canal de espín *up*, cuya intensidad depende de la relación superficie/volumen, y también que resulte disminuido el valor del *gap* en el canal *down*. Emplear los OF nuevamente implica obtener resultados diferentes únicamente para los estados electrónicos de superficie, particularmente se reduce la energía de los niveles con proyecciones fuera del plano.

La siguiente etapa, una vez concluida la descripción del volumen y la superficie de LSMO, fue generar vacancias de oxígeno. Siguiendo la misma metodología, en primera instancia analizamos las vacancias de la estructura en volumen. La medición de los mismos parámetros que en el caso de la estructura sin defectos, nos permite decir que la distorsión que produce un sitio vacante es local y depende del plano atómico en donde se genera. Sin embargo, consideramos ser prudentes en la interpretación de los resultados, debido a que la validez de los parámetros que hemos definido está supeditada a la regularidad geométrica de los octaedros  $\text{MnO}_6$ .

En el estudio de las DOS nos encontramos con resultados notorios. Al generar un par de vacancias en el volumen, tomando sitios en forma aleatoria, vemos un estado final del sistema relajado completamente distinto. En un caso (el denominado VO1), los estados electrónicos asociados al sitio vacante están localizados en el nivel de Fermi y por lo tanto destruyen el carácter medio-metálico característico de los casos estudiados sin defectos. En otro caso (denominado VO2), los mismos estados electrónicos están corridos hacia la banda de conducción para el canal de *down*, conservándose la tendencia medio-metálica. La polarización local de los iones Mn vecinos también difiere en ambos casos, así como la polarización del sitio vacante propiamente dicho y la polarización total. Este resultado requiere mayor investigación, posiblemente relacionada al estado magnético del sistema en presencia de vacancias de oxígeno, objeto de trabajos futuros.

---

Al estudiar las vacancias en el *slab* para distintas profundidades se ha encontrado que, los estados asociados con la presencia de vacancias que se ven modificados en mayor medida, corresponden a la banda *d* del Mn. En particular, una vacancia superficial produce un corrimiento hacia menores energías de los estados de valencia y aparece, en el rango de energía del *gap* para el canal *down*, un pico localizado por encima del nivel de Fermi asociado a los subniveles  $e_g$ .

En relación a la energía de formación, encontramos una tendencia creciente en forma monotónica a medida que aumenta la profundidad. Hemos obtenido una diferencia en el costo energético de formar una vacancia en el volumen y en la superficie del orden de 1.5eV. El *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas no resultaría de un espesor suficiente porque no se alcanza una zona asintótica de la curva al valor de referencia del volumen, pero los resultados del *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas permiten describir este comportamiento. Vale la pena resaltar que presentamos además una observación puramente fenomenológica en relación con el dopaje de  $\text{Sr}^{2+}$ . En cada plano atómico (es decir, a igual profundidad) vemos una dispersión de valores en la energía de formación. En todos los casos, encontramos que el menor valor se corresponde con una menor densidad de iones  $\text{Sr}^{2+}$  en las cercanías de la vacancia. El paso siguiente natural es encontrar una justificación válida de esta observación y plantear un modelo que cuantifique y ajuste a los resultados obtenidos.

Para concluir, queremos resumir las perspectivas futuras que derivan de este trabajo. Sumado a lo dicho en los párrafos anteriores, es menester profundizar en fenómenos como la migración de la especie dopante hacia las superficies o la interacción mutua entre cationes dopantes. Estos interrogantes son fundamentales, especialmente para comprender y mejorar el desempeño de LSMO como cátodo de celdas de combustible. Estudiar el efecto de la concentración de vacancias de oxígeno y su interacción, y de igual manera ampliar el estudio a interfaces, son los aspectos que surgen como propuestas más interesantes y naturales, para un estudio que permita una comprensión más profunda de estos materiales.



# Bibliografía

- [1] Jonker, G. and Santen, J. V. *Physica* **16**(3), 337–349 (1950).
- [2] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., and Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 Nov (1988).
- [3] Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., and Chen, L. H. *Science* **264**(5157), 413–415 (1994).
- [4] Ramirez, A. P. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**(39), 8171 (1997).
- [5] Mott, N. F. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **153**(880), 699–717 (1936).
- [6] Khartsev, S. I., Johnsson, P., and Grishin, A. M. *Journal of Applied Physics* **87**(5), 2394–2399 (2000).
- [7] Dulli, H., Plummer, E. W., Dowben, P. A., Choi, J., and Liou, S.-H. *Applied Physics Letters* **77**(4), 570–572 (2000).
- [8] Sun, J. Z., Abraham, D. W., Rao, R. A., and Eom, C. B. *Applied Physics Letters* **74**(20), 3017–3019 (1999).
- [9] Jacob, S., Roch, T., Razavi, F. S., Gross, G. M., and Habermeier, H.-U. *Journal of Applied Physics* **91**(4), 2232–2235 (2002).
- [10] Garcia Munoz, J. L., Fontcuberta, J., Suaaidi, M., and Obradors, X. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**(50), L787 (1996).
- [11] Fontcuberta, J., Martinez, B., Seffar, A., Piñol, S., Garcia Muñoz, J. L., and Obradors, X. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122–1125 Feb (1996).
- [12] Bibes, M., Balcells, L., Valencia, S., Fontcuberta, J., Wojcik, M., Jedryka, E., and Nadolski, S. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 Jul (2001).
- [13] Jo, M.-H., Mathur, N. D., Todd, N. K., and Blamire, M. G. *Phys. Rev. B* **61**, R14905–R14908 Jun (2000).
- [14] Lu, C. J., Wang, Z. L., Kwon, C., and Jia, Q. X. *Journal of Applied Physics* **88**(7), 4032–4043 (2000).

- [15] Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S., Leibold, B., and Habermeier, H.-U. *Phys. Rev. B* **58**, 8065–8074 Sep (1998).
- [16] Bryant, B., Renner, C., Tokunaga, Y., Tokura, Y., and Aeppli, G. *Nature* **2**(212) Mar (2011).
- [17] Sun, C., Hui, R., and Roller, J. *Journal of Solid State Electrochemistry* **14**(7), 1125–1144 (2010).
- [18] Sacanell, J., Leyva, A., and Lamas, D. *en preparación*.
- [19] Howard, C. J., Kennedy, B. J., and Chakoumakos, B. C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**(4), 349 (2000).
- [20] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez Lope, M. J., García Muñoz, J. L., and Fernández Díaz, M. T. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**(7), 1361 (2000).
- [21] García Muñoz, J. L., Rodríguez Caravajal, J., Lacorre, P., and Torrance, J. B. *Phys. Rev. B* **46**, 4414–4425 Aug (1992).
- [22] Vasylechko, L., Akselrud, L., Morgenroth, W., Bismayer, U., Matkovskii, A., and Savvitskii, D. *Journal of Alloys and Compounds* **297**(1-2), 46–52 (2000).
- [23] Howard, C. J. and Kennedy, B. J. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**(16), 3229 (1999).
- [24] Hashimoto, T., Tsuzuki, N., Kishi, A., Takagi, K., Tsuda, K., Tanaka, M., Oikawa, K., Kamiyama, T., Yoshida, K., Tagawa, H., and Dokiya, M. *Solid State Ionics* **132**(3-4), 181–188 (2000). Solid Oxide Fuel Cells dedicated to Prof. H. Tagawa.
- [25] Muller, O. and Roy, R. *Kristall und Technik* **10**(7), K86–K86 (1975).
- [26] Hines, R. I. *Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids*. PhD thesis, Bristol, (1997).
- [27] Goldschmidt, V. M. *Naturwissenschaften* **14**(21), 477–485 (1926).
- [28] Russell, L. E., Harrison, J. D., and Brett, N. H. *Journal of Nuclear Materials* **2**(4), 310–320 (1960).
- [29] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **32**(5), 751–767 Sep (1976).
- [30] *Neutron Scattering from Magnetic Materials*. Chatterji, Tapan, November (2005).
- [31] Glazer, A. M. *Acta Crystallographica Section B* **28**(11), 3384–3392 Nov (1972).
- [32] Islam, M. A., Rondinelli, J. M., and Spanier, J. E. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**(17), 175902 Apr (2013).
- [33] Harrison, W. A. *Solid State Theory*. Dover Publications, May (1980).

- [34] Dagotto, E., Hotta, T., and Moreo, A. *Physics Reports* **344**, 1–153 (2001).
- [35] Zener, C. *Phys. Rev.* **81**, 440–444 Feb (1951).
- [36] Zener, C. *Phys. Rev.* **82**, 403–405 May (1951).
- [37] Zener, C. *Phys. Rev.* **83**, 299–301 Jul (1951).
- [38] Anderson, P. W. and Hasegawa, H. *Phys. Rev.* **100**, 675–681 Oct (1955).
- [39] Schiffer, P., Ramirez, A. P., Bao, W., and Cheong, S.-W. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336–3339 Oct (1995).
- [40] Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Radaelli, P. G., Marezio, M., and Batlogg, B. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914–917 Jul (1995).
- [41] Neumeier, J. J., Hundley, M. F., Thompson, J. D., and Heffner, R. H. *Phys. Rev. B* **52**, R7006–R7009 Sep (1995).
- [42] Hemberger, J., Krimmel, A., Kurz, T., Krug von Nidda, H.-A., Ivanov, V. Y., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M., and Loidl, A. *Phys. Rev. B* **66**, 094410 Sep (2002).
- [43] Paraskevopoulos, M., Mayr, F., Hemberger, J., Loidl, A., Heichele, R., Maurer, D., Mueller, V., Mukhin, A. A., and Balbashov, A. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**(17), 3993 (2000).
- [44] Paraskevopoulos, M., Mayr, F., Hartinger, C., Pimenov, A., Hemberger, J., Lunkenheimer, P., Loidl, A., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Y., and Balbashov, A. M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211**(1-3), 118–127 (2000).
- [45] Endoh, Y., Hirota, K., Ishihara, S., Okamoto, S., Murakami, Y., Nishizawa, A., Fukuda, T., Kimura, H., Nojiri, H., Kaneko, K., and Maekawa, S. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4328–4331 May (1999).
- [46] Meservey, R. and Tedrow, P. M. *Physics Reports* **238**(4), 173–243 (1994).
- [47] Park, J.-H., Vezcovo, E., Kim, H.-J., Kwon, C., Ramesh, R., and Venkatesan, T. *Nature* **392**, 794–796 April (1998).
- [48] Haghiri-Gosnet, A.-M. and Renard, J.-P. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**(8), R127 (2003).
- [49] Jo, M.-H. PhD thesis, University of Cambridge, (2001).
- [50] Israel, C., Calderón, M. J., and Mathur, N. D. *Materials Today* **10**(10), 24–32 (2007).
- [51] Hueso, L., Pruneda, M., Ferrari, V., Burnell, G., Valdes-Herrera, J., Simons, B., Littlewood, P., Artacho, E., Fert, A., and Mathur, N. *Nature* **445**, 410–413 January (2007).

- [52] Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Ong, N. P., and Batlogg, B. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041–2044 Sep (1996).
- [53] Janousch, M., Meijer, G., Staub, U., Delley, B., Karg, S., and Andreasson, B. *Advanced Materials* **19**(17), 2232–2235 (2007).
- [54] Wang, C., Jin, K.-j., Gu, L., Lu, H.-b., Li, S.-m., Zhou, W.-j., Zhao, R.-q., Guo, H.-z., He, M., and Yang, G.-z. *Applied Physics Letters* **102**(25) (2013).
- [55] Shiozaki, R., Takenaka, K., Sawaki, Y., and Sugai, S. *Phys. Rev. B* **63**, 184419 Apr (2001).
- [56] Aselage, T. L., Emin, D., McCready, S. S., Venturini, E. L., Rodriguez, M. A., Voigt, J. A., and Headley, T. J. *Phys. Rev. B* **68**, 134448 Oct (2003).
- [57] Picozzi, S., Ma, C., Yang, Z., Bertacco, R., Cantoni, M., Cattoni, A., Petti, D., Brivio, S., and Ciccacci, F. *Phys. Rev. B* **75**, 094418 Mar (2007).
- [58] Mizusaki, J., Tagawa, H., Naraya, K., and Sasamoto, T. *Solid State Ionics* **49**(0), 111–118 (1991).
- [59] Berenov, A. V., MacManus-Driscoll, J. L., and Kilner, J. A. *Solid State Ionics* **122**(1-4), 41–49 (1999).
- [60] Mastrikov, Y. A., Merkle, R., Kotomin, E. A., Kuklja, M. M., and Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 911–918 (2013).
- [61] Kuklja, M. M., Kotomin, E. A., Merkle, R., Mastrikov, Y. A., and Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5443–5471 (2013).
- [62] Adler, S. B. *Chemical Reviews* **104**(10), 4791–4844 (2004). PMID: 15669169.
- [63] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 Nov (1964).
- [64] Kohn, W. and Sham, L. J. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 Nov (1965).
- [65] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., and Sanchez-Portal, D. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**(11), 2745 (2002).
- [66] Filippi, C., Umrigar, C. J., and Taut, M. *The Journal of Chemical Physics* **100**(2), 1290–1296 (1994).
- [67] Ferrari, V., Pruneda, J. M., and Artacho, E. *physica status solidi (a)* **203**(6), 1437–1441 (2006).
- [68] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 Oct (1996).
- [69] Wu, Z. and Cohen, R. E. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 Jun (2006).
- [70] Troullier, N. and Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 Jan (1991).

- [71] Kleinman, L. and Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425–1428 May (1982).
- [72] Yoshimoto, M., Maruta, H., Ohnishi, T., Sasaki, K., and Koinuma, H. *Applied Physics Letters* **73**(2), 187–189 (1998).
- [73] Pruneda, J. M., Ferrari, V., Rurali, R., Littlewood, P. B., Spaldin, N. A., and Artacho, E. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 226101 Nov (2007).
- [74] Trukhanov, S. V., Troyanchuk, I. O., Trukhanov, A. V., Bobrikov, I. A., Simkin, V. G., and Balagurov, A. M. *JETP Letters* **84**(5), 254–257 (2006).
- [75] Pickett, W. E. and Singh, D. J. *Phys. Rev. B* **53**, 1146–1160 Jan (1996).
- [76] Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 Jun (1976).
- [77] Radaelli, P. G., Iannone, G., Marezio, M., Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Jorgensen, J. D., and Argyriou, D. N. *Phys. Rev. B* **56**, 8265–8276 Oct (1997).
- [78] Herger, R., Willmott, P. R., Schlepütz, C. M., Björck, M., Pauli, S. A., Martocchia, D., Patterson, B. D., Kumah, D., Clarke, R., Yacoby, Y., and Döbeli, M. *Phys. Rev. B* **77**, 085401 Feb (2008).
- [79] Anisimov, V. I., Zaanen, J., and Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 Jul (1991).
- [80] Bowen, M., Bibes, M., Barthélémy, A., Contour, J.-P., Anane, A., Lemaitre, Y., and Fert, A. *Applied Physics Letters* **82**(2), 233–235 (2003).
- [81] Mulliken, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **23**(10), 1833–1840 (1955).
- [82] Choi, Y., Mebane, D. S., Lin, M. C., and Liu, M. *Chemistry of Materials* **19**(7), 1690–1699 (2007).
- [83] Evarestov, R. A., Kotomin, E. A., Mastrikov, Y. A., Gryaznov, D., Heifets, E., and Maier, J. *Phys. Rev. B* **72**, 214411 Dec (2005).
- [84] Piskunov, S., Heifets, E., Jacob, T., Kotomin, E. A., Ellis, D. E., and Spohr, E. *Phys. Rev. B* **78**, 121406 Sep (2008).



# Capítulo 7

## Apéndices

### 7.1 Apéndice A: Energía de superficie

La energía de superficie, de acuerdo a su definición convencional, está relacionada con la energía de clivaje; es decir, la energía requerida para generar un par de superficies a partir del volumen del material. Al truncar una estructura de volumen de LSMO en un plano de la familia (001), inevitablemente nos encontramos con una superficie terminada en una capa LaSrO y otra con terminación MnO<sub>2</sub>. Como consecuencia, solamente podemos hacer mención a una energía de superficie promedio y no a energías particulares para superficies LaSrO o MnO<sub>2</sub>. La energía de superficie promedio específica, es decir, para un área 1x1 (a<sub>C</sub><sup>2</sup>) puede ser calculada en función de las energías de los *slabs* que hemos empleado en esta tesis.

Existen dos metodologías posibles para el cálculo y se relacionan con la construcción del *slab*. Para clarificar, un *slab* puede construirse estequiométrico (que implica que contiene un número entero de celdas unidad) y asimétrico en relación a los planos terminales (existe un plano de cada tipo en superficies opuestas). Para estructuras que presentan planos polares, debe tenerse mucha precaución al llevar a cabo los cálculos debido al dipolo eléctrico que se establece entre superficies enfrentadas con distinta carga eléctrica. La otra estrategia es construir *slabs* simétricos, o sea con planos terminales de un solo tipo (MnO<sub>2</sub> o LaSrO) y no-estequiométricos. De esta manera, se requiere un mayor número de cálculos, pero se subsana el inconveniente de tratar con el dipolo eléctrico inducido. Los resultados de esta tesis corresponden a la última metodología, por ende no daremos más detalle sobre cálculos con *slabs* asimétricos.

La energía de superficie se calcula como:

$$E_{sup} = \frac{1}{4} \times (E_{tot}^{MnO_2} + E_{tot}^{LaSrO} - n \times E_{bulk}) \quad (7.1)$$

donde  $E_{tot}^{MnO_2}$  ( $E_{tot}^{LaSrO}$ ) es la energía total de un *slab* simétrico terminado en un plano MnO<sub>2</sub> (LaSrO) completamente relajado. El factor  $\frac{1}{4}$  considera las cuatro superficies generadas, un par de cada tipo.  $E_{bulk}$  es la energía total de una celda de volumen y  $n$  toma el valor de la cantidad de celdas unidad que están contenidas en la suma de los dos *slabs*

que intervienen en el cálculo. Vale la pena notar que al unir artificialmente dos *slabs* simétricos, el resultado es un *slab* asimétrico y con la estequiometría correcta.

Cuando interviene un elemento dopante, es difícil obtener exactamente la misma estequiometría para todas las celdas. Por lo tanto, fue necesario recurrir a la corrección de la Ecuación 7.1 mediante un factor  $\Delta \times (E_{tot}^{Sr} + E_{tot}^{La})$ , donde  $E_{tot}^{Sr}$  ( $E_{tot}^{La}$ ) es la energía total de un átomo aislado de Sr (La) y  $\Delta$  toma en cuenta la diferencia en el número total de átomos de Sr y La. Los resultados se presentan en la Tabla 7.1, correspondientes a la energía de superficie de una celda de periodicidad (1x1), para distintos espesores indicados por el número de celdas unidad  $n$ .

n	Composición	$\Delta$	$E_{sup}$ (eV)
12	x=0.333	0	1.79
16	x=0.333	1/3	1.74
20	x=0.325	0	2.59

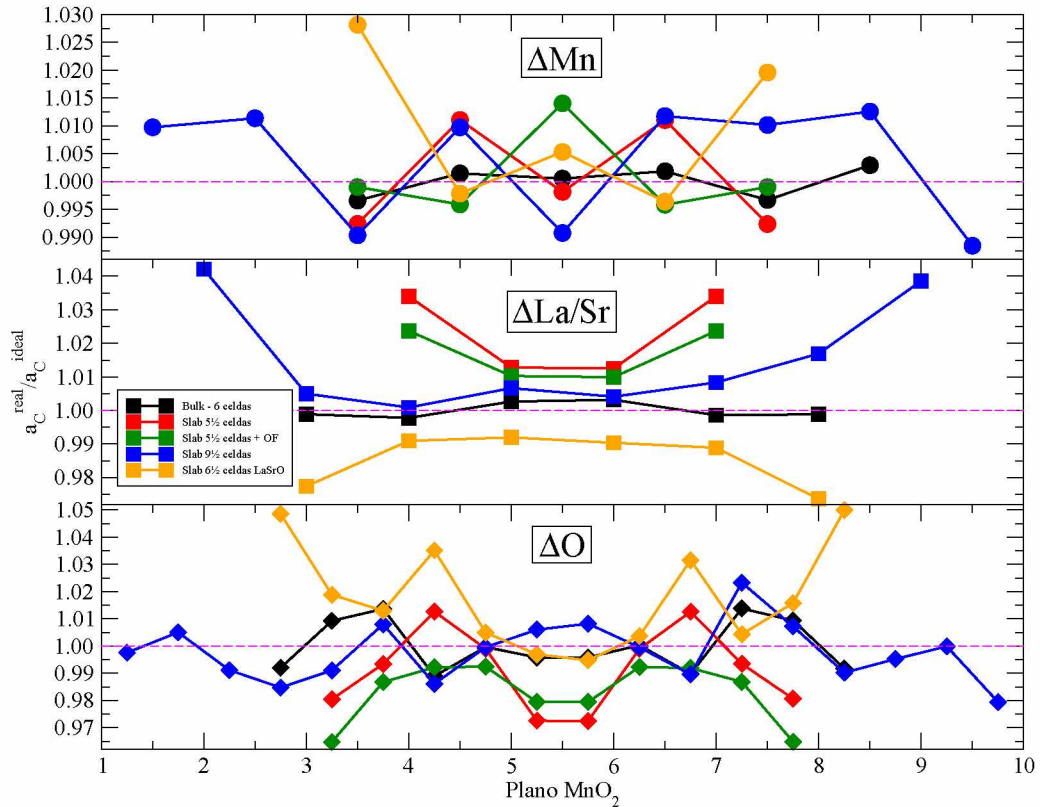
**Tabla 7.1:** Energías de superficie promedio en eV/(1x1). Un mayor valor de  $n$  se corresponde con un mayor espesor.  $\Delta$  es un factor de corrección por la diferencia de estequiometría.

## 7.2 Apéndice B: Estructuras relajadas

En este apartado nos proponemos describir, con nivel de detalle, las estructuras cristalinas relajadas de todos los *slabs* empleados en los cálculos desarrollados. Nos focalizamos en las modificaciones que se producen en las distancias interplanares en la dirección perpendicular al espesor del *slab*, tomando como referencia los valores correspondientes a una celda cúbica ideal con igual constante de red ( $a_C^{ideal} = 3.89 \text{ \AA}$ ). Hemos incluido los resultados de un *slab* simétrico con planos terminales LaSrO, el cual fue utilizado solamente en el cálculo de la energía de superficie que se detalla en el apartado anterior.

En la Figura 7.1, mostramos la diferencia entre planos consecutivos de los *slabs* y de una celda de volumen. Hemos discriminado un valor para cada especie atómica. Así, en un plano  $\text{MnO}_2$  de la estructura perovskita de capas, tomamos un valor promedio de las coordenadas de cada uno de los cuatro iones Mn (periodicidad 2x2) para definir la coordenada  $z$  que caracteriza la posición del plano. De igual manera, para los iones O, el valor característico resulta del promedio de los ocho iones O. La misma metodología se aplica para un plano La/SrO. Los valores que se muestran son el cociente entre la distancia interplanar real y la distancia ideal ( $\frac{a_C^{ideal}}{2}$  para los iones O y  $a_C^{ideal}$  para iones Mn, La y Sr).

Como observamos, todas las distancias promedio para la celda de volumen son muy próximas al valor ideal. En cambio, para los *slabs*, se aprecia una desviación más importante. En el caso de las distancias interplanares entre iones Mn, existe una modulación a través del espesor que acerca y aleja las capas consecutivas en forma alternativa. El uso de OF modifica el comportamiento del *slab* de  $5\frac{1}{2}$  celdas, y vemos una asimetría marcada en las capas del *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas a medida que nos alejamos del plano especular. Esta



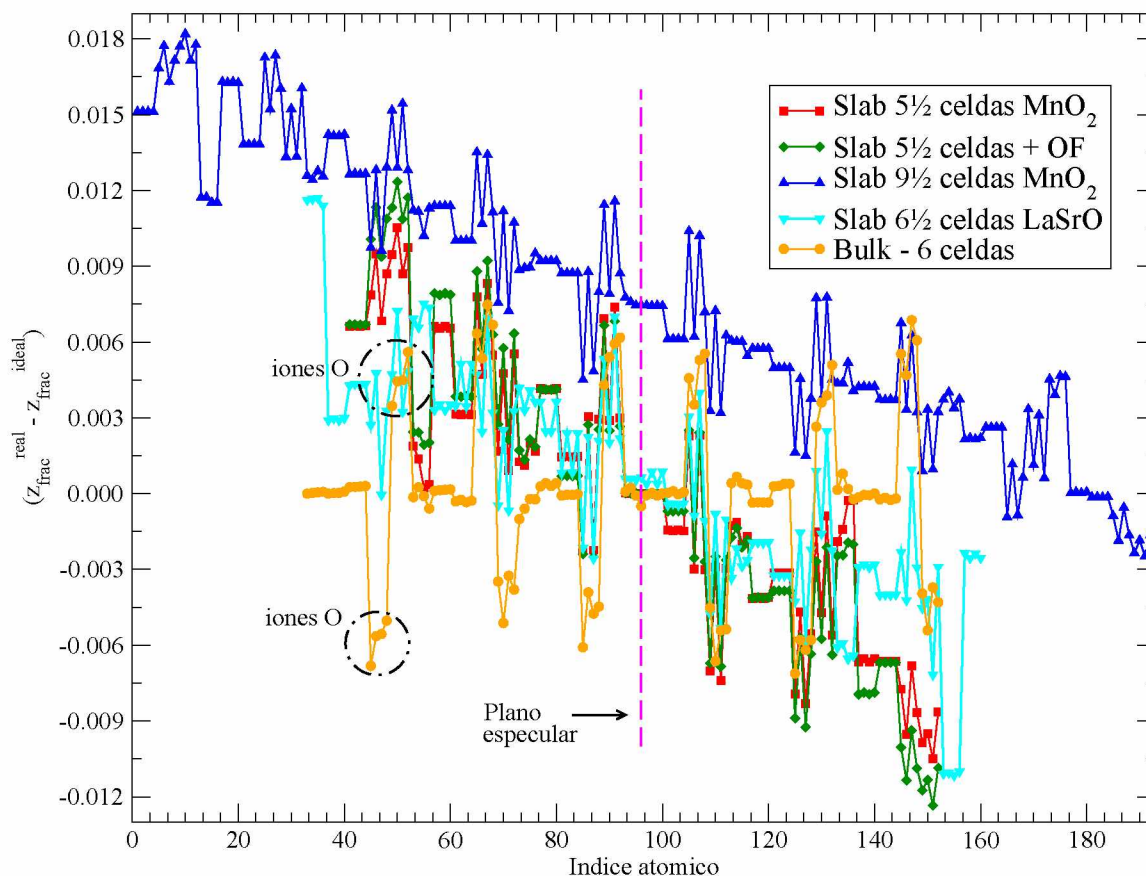
**Figura 7.1:** Distancias interplanares promedio de cada especie atómica. Los valores son adimensionales porque se muestra la relación entre el valor real y el valor ideal en una celda cúbica. En el eje de abscisas se indica la nomenclatura de los planos  $\text{MnO}_2$ , usados como referencia. La línea violeta de trazo muestra el valor ideal  $\frac{a_C^{\text{real}}}{a_C^{\text{ideal}}} = 1$ . OF = orbitales flotantes.

asimetría puede ser el origen de los mayores valores de dipolo encontrados para dicho *slab*. En relación a las distancias de iones La/Sr, en todos los casos de superficie se verifica una tendencia a aumentar la distancia para planos próximos a la superficie. Las conclusiones anteriores se modifican para el *slab* con terminación LaSrO, los planos  $\text{MnO}_2$  cercanos a la superficie muestran un mayor valor de distancia. Los planos LaSrO, en todo el espesor tienen una distancia interplanar menor que el valor de referencia del volumen y esta distancia disminuye más aún en los planos terminales.

El análisis anterior se basa en valores promediados y en consecuencia, puede enmascarse alguna información. Para complementar el estudio, en la Figura 7.2, se presentan una serie de curvas correspondientes al desplazamiento de las coordenadas atómicas individuales. Nuevamente, presentamos el análisis para la coordenada  $z$  únicamente. Los resultados son adimensionales porque surgen de la diferencia entre coordenadas fraccionarias de las celdas relajadas y posiciones ideales.

Claramente, existe un desplazamiento rígido del *slab* de  $9\frac{1}{2}$  celdas que podemos estimar del orden de  $0.4\text{\AA}$ . Ésto puede estar causado por la asimetría de la estructura relajada resultante, o ser una consecuencia espuria del método de corrección del dipolo eléctrico. Por la manera en que se define el  $\Delta Z = Z_{\text{frac}}^{\text{real}} - Z_{\text{frac}}^{\text{ideal}}$ , la pendiente negativa de las

curvas correspondientes a los *slabs* indica una disminución de las distancias interatómicas en las capas superficiales. Se han resaltado en la Figura 7.2 dos agrupaciones de puntos correspondientes a cuatro iones O de un plano  $\text{MnO}_2$  en la celda de volumen. Estos puntos presentan las mayores desviaciones respecto a la celda ideal y se corresponden con la inclinación característica de los octaedros de la estructura.

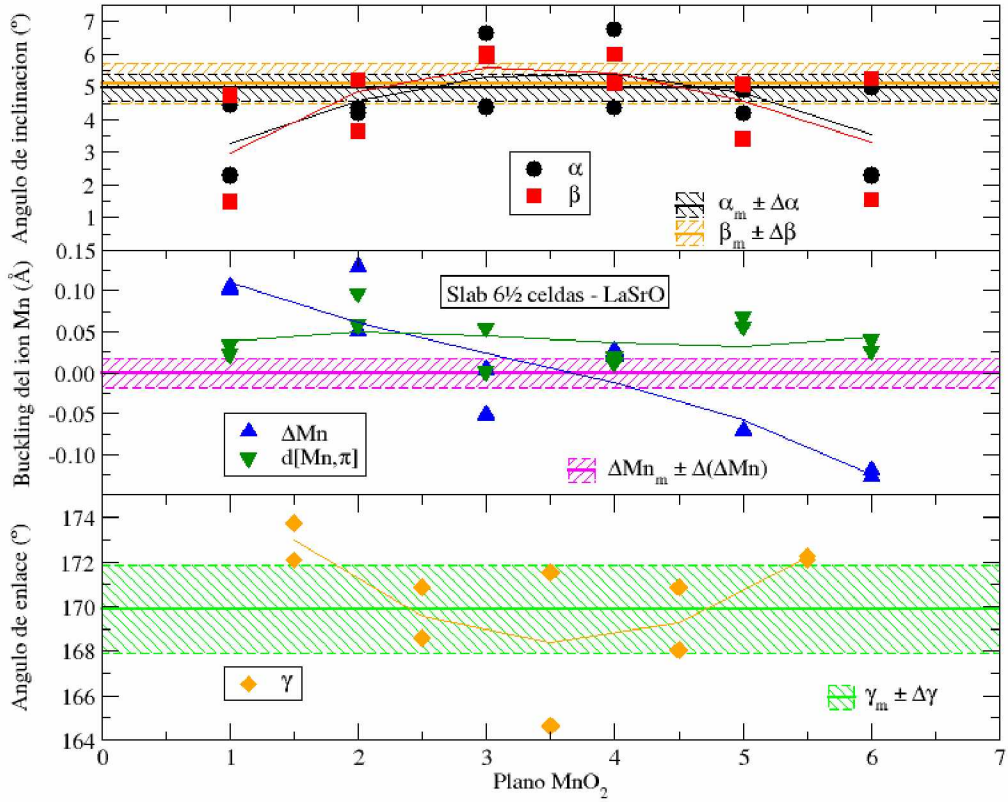


**Figura 7.2:** Desplazamiento de las coordenadas atómicas individuales en función de la profundidad de la celda. Se emplearon coordenadas fraccionarias, relativas a una celda cúbica ideal. Se grafican los resultados para el desplazamiento fuera del plano. OF = orbitales flotantes.

A fines comparativos, resumimos en la Figura 7.3 el análisis de la estructura del *slab* simétrico con planos terminales del tipo LaSrO de estequiometría  $\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$ . No se ha hecho un análisis exhaustivo de este caso, simplemente se quiere evidenciar que el comportamiento es completamente distinto cuando los iones Mn no están directamente expuestos a la superficie. Graficamos los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Delta\text{Mn}$ ,  $d[\text{Mn}, \pi]$  y  $\gamma$  condensados e indicamos los valores promedio correspondientes a la estructura en volumen.

Como vemos, la inclinación de los octaedros se reduce, pero en menor medida que para el caso con terminación  $\text{MnO}_2$ . Esto indica que al existir un plano extra, se favorece la inclinación que existe en el volumen de LSMO. En relación al *buckling* es donde observamos un comportamiento completamente opuesto. Mediante el valor de  $\Delta\text{Mn}$  encontramos que la tendencia de los iones Mn es adentrarse en el volumen. Es decir, el desplazamiento es en el sentido contrario que para la situación con el plano  $\text{MnO}_2$  superficial. El ángulo de

enlace no se ve modificado en mayor medida por la diferencia en el tipo de plano terminal.



**Figura 7.3:** Parámetros estructurales en función de la profundidad para el slab de  $6\frac{1}{2}$  celdas con planos terminales LaSrO. El cuadro superior corresponde a la inclinación de los octaedros  $MnO_6$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). El cuadro del medio indica el buckling de los iones Mn ( $\Delta Mn$ ,  $d[Mn, \pi]$ ). El cuadro inferior corresponde al ángulo de enlace Mn-O-Mn ( $\gamma$ ).



# Publicaciones y Proyectos de Investigación

## Proyectos de investigación

- *Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de óxidos para espintrónica. Teoría y experimentos.* Código: PIP-11220110100362. Institución en donde se realiza: GIyA-CAC-CNEA. Financiado: CONICET. Período: 2014-2017. Titular: Dr. Joaquín Sacanell. Co-titular: Dra. Valeria Ferrari. Investigadores integrantes: Dra. C. Ramos, Dra. G. Leyva, Dra. L. Granja. Monto: \$300.000.
- *Facilidad de supercómputo para el Laboratorio de Simulación, Modelado y Diseño Computacional de la GIyA.* Código: PICT-2014-0134. Institución en donde se realiza: GIyA-CAC-CNEA. Financiado: ANPCyT. Período: 2015-2016. Titular: Dr. Rubén Weht. Investigadores integrantes: División teórica de la GIyA. Monto: \$1.500.000.
- *Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de óxidos para espintrónica. Teoría y experimentos.* Código: PICT-1857. Institución en donde se realiza: GIyA-CAC-CNEA. Financiado: ANPCyT. Período: 2012-2015. Titular: Dra. Valeria Ferrari. Investigadora del grupo responsable: Dra. V. Vildosola. Monto: \$120.000.

## Publicaciones

- *Efecto de las vacancias de oxígeno en la superficie de manganitas.* Autores: Ing. Dilson Juan, Dra. Valeria Ferrari, Dr. Miguel Alonso Pruneda. 100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina. Poster 2862.