

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Propiedades Electrónicas del  $\text{SrTiO}_3$  y  
Caracterización de la Energética de  
Vacancias en la Superficie**

**David Sebastián Llerena Aveiga**

**Física**

Trabajo de titulación presentado como requisito  
para la obtención del título de

Licenciado en Física

19 de diciembre de 2022

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE  
CARRERA**

**David Sebastián Llerena Aveiga**

Nombre del profesor, Título académico: Ernesto Medina, PhD

19 de diciembre de 2022

## © Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: David Sebastián Llerena Aveiga

Código: 00204638

Cédula de Identidad: 1750995738

Lugar y fecha: 19 de diciembre de 2022

## ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

**Nota:** El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>

## UNPUBLISHED DOCUMENT

**Note:** The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>

# Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Universidad San Francisco de Quito y al Colegio Politécnico por brindarme las herramientas y la base de conocimientos que necesité para lograr llegar hasta el final de mi carrera, todos los profesores han aportado algo valioso a mi vida más allá que el conocimiento académico. Gracias a ambas entidades he llegado a formarme íntegramente. Muchas gracias a Darío Niebieskikwiat y a Melissa Infusino, quiénes no solo me ayudaron por medio de sus valiosas clases, también hicieron posible llevar a cabo este proyecto de forma remota con una entidad externa.

Un agradecimiento enorme a Rubén Weht, quien con su apoyo, paciencia, conocimientos y consejos hizo posible que haya llegado hasta este punto. Sin su ayuda y su guía, no me habría sido posible completar este trabajo y es algo por lo que siempre estaré agradecido. A Ernesto Medina, quién no solo me brindó ayuda durante este trabajo y por su paciencia al supervisarlos, sino que también por su dedicación en sus clases, las cuales me dieron los conocimientos que tanto puse en práctica durante este trabajo.

Agradezco con todo el corazón a mi familia. Nancy, Mauricio y Alex. Sin su apoyo incondicional me habría sido imposible llegar hasta este punto en la vida. Su amor es algo que siempre me impulsó a seguir y a superarme día tras día por más duro que fuera. Por más que en muchas ocasiones la vida se pusiera cuesta arriba, supe que los tenía a ellos para apoyarme, animarme y escucharme. A mis amigos, quienes siempre me desearon lo mejor y dieron sus mejores deseos. A mis compañeros en la universidad con quienes en varios puntos nos apoyamos. A Vale, con quién compartimos esta experiencia de trabajar a distancia, no habría imaginado haberlo hecho con alguien más. A Flun, por siempre alegrarme el día por más oscuro que esté y acompañarme en las noches.

Un agradecimiento sincero a The Tesalia Springs Company y al laboratorio farmacéutico Saval. Sin sus productos me habría sido imposible avanzar más allá del primer mes de este proyecto.

# Resumen

Los óxidos de metales de transición (TMOs, por sus siglas en inglés) se han convertido en un tópico central en la física de la materia condensada debido a sus propiedades electrónicas. El  $\text{SrTiO}_3$  (STO) es un óxido metálico aislante el cual pasó a recibir gran interés tras el descubrimiento de la formación de un gas bidimensional de electrones (2DEG, por sus siglas en inglés) de alta movilidad en la interfase con otro óxido aislante,  $\text{LaAlO}_3$ . Dopando al material de vacancias de oxígeno mediante exposición de luz UV en el vacío, se alcanza un estado metálico del STO, generando un 2DEG en su superficie al vacío. En este trabajo, mediante métodos *ab initio* basados en cálculos de DFT, se estudió el STO buscando caracterizar sus propiedades electrónicas y el efecto de las vacancias de oxígeno en la superficie (001) del material con un modelo de supercelda tipo *slab* para ambas terminaciones: SrO y  $\text{TiO}_2$ . El parámetro de red utilizado en el modelo fue el obtenido en la optimización de la celda unidad, de 3,893 Å. Se estudió la energética de los átomos de oxígeno para moverse desde el volumen hacia la superficie del STO mediante el método de *CI-NEB*, encontrando los puntos de silla (*saddle points*) del camino de menor energía que recorre en una transición desde la tercera capa hasta la superficie (tomando la superficie como capa cero) para ambas termina-

ciones. Se encontró que el camino de reacción para ambas terminaciones presenta una diferenciación de zonas divididas por una barrera de energía, provocando una “zona externa” y una “zona interna” en el material. Para ambas terminaciones es energéticamente menos costoso, para un átomo de oxígeno en esta zona externa, moverse hacia la superficie, lo que implica la formación de vacancias en la superficie del STO y la consecuente formación de un gas de electrones bidimensional en la misma. Se encontró, sin embargo, que para la superficie con terminación SrO, el costo energético necesario para que un átomo de oxígeno se mueva a la superficie es menor que en la terminación TiO<sub>2</sub>.

Palabras clave: *Óxidos de metales de transición, SrTiO<sub>3</sub>, 2DEG, vacancias de oxígeno, DFT, superficie (001), NEB, CI-NEB*

# Abstract

Transition metal oxides (TMO) have become a central topic in condensed matter physics due to their electronic properties. SrTiO<sub>3</sub> (STO) is an insulator metal oxide which came to receive great interest after the discovery of the formation of a high-mobility two-dimensional electron gas (2DEG) at the interface with another insulator oxide, LaAlO<sub>3</sub>. Doping the material with oxygen vacancies by exposure to UV light in a vacuum, a metallic state of the STO is achieved, revealing a 2DEG on its vacuum-cleaved surface. In this work, using *ab initio* methods based on DFT calculations, STO was studied seeking to characterize its electronic properties and the effect of oxygen vacancies on the surface (001) of the material with a slab model supercell for both terminations: SrO and TiO<sub>2</sub>. The lattice constant used in the model was the one obtained in the optimization of the unit cell, 3,893 Å. The energy needed by an oxygen atom to move from the volume to the surface of the STO was calculated using the CI-NEB method, finding the saddle points of the minimum energy path that it travels in a transition from the third layer to the surface (taking the surface as the zero layer) for both terminations. It was found that the reaction path for both terminations presents a differentiation of zones divided by an energy barrier, causing an outer zone and an inner zone in the

material. For both terminations, it is energetically less costly for an oxygen atom in this outer zone to move towards the surface, which implies the formation of vacancies in the STO surface and the consequent formation of a two-dimensional electron gas therein. It was found, however, that for the SrO-terminated surface, the energy cost required for an oxygen atom to move to the surface is lower than for the TiO<sub>2</sub>-terminated.

Keywords: *Transition metal oxides, SrTiO<sub>3</sub>, 2DEG, oxygen vacancies, DFT, surface (001), NEB, CI-NEB*

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>17</b>
1.1. Motivación . . . . .	17
1.2. Antecedentes Experimentales . . . . .	18
1.3. Propiedades electrónicas de los materiales . . . . .	21
1.4. SrTiO <sub>3</sub> (STO) . . . . .	24
1.4.1. Estructura Cristalina . . . . .	24
1.4.2. Estructura electrónica . . . . .	25
<b>2. Métodos</b>	<b>27</b>
2.1. DFT . . . . .	27
2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	28

	11
2.1.2. Sistema Auxiliar de Kohn-Sham . . . . .	30
2.1.3. Modelo de Superficie . . . . .	34
2.2. Pseudopotenciales . . . . .	38
2.3. Software Auxiliar y Métodos de Cálculo . . . . .	40
2.4. Nudged Elastic Band (NEB) . . . . .	42
2.4.1. Imagen de escalada (Climbing Image) . . . . .	44
2.4.2. Constantes de resortes variables . . . . .	44
<b>3. Resultados</b>	<b>46</b>
3.1. Propiedades electrónicas del SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	46
3.1.1. Estructura de bandas y estructura electrónica . . . . .	46
3.1.2. Efecto espín-órbita . . . . .	50
3.2. Resultados de NEB . . . . .	51
3.2.1. Terminación SrO . . . . .	52
3.2.2. Terminación TiO <sub>2</sub> . . . . .	56
<b>4. Conclusiones</b>	<b>60</b>

**Bibliografia**

# Índice de cuadros

- 3.1. Energías de cada imagen respecto a la referencia  $E_{Ref}$  y las energías de activación para los tres subcaminos de reacción calculados con el método CI-NEB mediante DFT para superficie (001) con terminación SrO. Los valores con (\*) representan las imágenes de escalada (CI) de cada subcamino de reacción. . . . . 52
- 3.2. Energías de cada imagen respecto a la referencia  $E_{Ref}$  y las energías de activación para los tres subcaminos de reacción calculados con el método CI-NEB mediante DFT para superficie (001) con terminación TiO<sub>2</sub>. Los valores con (\*) representan las imágenes de escalada (CI) de cada subcamino de reacción. . . . . 56

# Índice de figuras

1.1. Representación de un experimento de ARPES. La fuente de luz emite fotones que arrancan electrones de la muestra estudiada. Imagen tomada de la referencia [1]. . . . .	19
1.2. Estructura cristalina del SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	25
2.1. Superceldas del STO utilizadas. Las superceldas son de $2 \times 2 \times 8$ celdas unidad, con un slab de $2 \times 2 \times 5$ y un espacio vacío de $2 \times 2 \times 3$ . (a) Supercelda con slab de terminación SrO. (b) Supercelda con slab de terminación TiO <sub>2</sub> . . . . .	35
3.1. (a) Bandas de energía del SrTiO <sub>3</sub> en su fase cúbica. La energía de Fermi se colocó en el centro de la brecha energética. Las bandas de colores son las bandas de conducción, formadas por los orbitales Ti $3d$ . (b) Separación de los orbitales $3d$ en $e_g$ y $t_{2g}$ debido el campo cristalino. Imagen tomada de la referencia [2]. . . . .	47

- 3.2. (a) Densidad de estados total del STO, compuesta por las contribuciones de todos los orbitales de cada átomo. (b) Densidad de estados proyectada (PDOS) de los orbitales O  $2p$  y Ti  $3d$ . . . . . 48
- 3.3. Vista lateral de las superficies de Fermi asociada a las bandas de conducción del . . . . . 49
- 3.4. (a) Bandas de energía para el STO sin considerar el efecto espín-órbita. La degeneración de las bandas alrededor del punto  $\Gamma$  es evidente. (b) Bandas de energía para el STO considerando los efectos de la interacción espín-órbita. Se evidencia como alrededor de  $\Gamma$ , la degeneración de los estados de energía se levanta. . . . . 50
- 3.5. MEPs obtenidos mediante DFT para la supercelda de STO con slab de terminación SrO con una vacancia de oxígeno en la superficie. (a) MEP del oxígeno al pasar desde la primera capa ( $\text{TiO}_2$  (C1)) hasta la superficie (Sup). (b) MEP del oxígeno al pasar desde la segunda capa (SrO (C2)) hasta C1. (c) MEP de la vacancia al pasar desde la tercera capa ( $\text{TiO}_2$  (C3)) hasta C2. . . . . 53
- 3.6. MEP de la transición completa obtenido al unificar los resultados para cada subcamino para el slab de STO de terminación SrO. El camino empieza con el átomo de oxígeno en la la tercera capa ( $\text{TiO}_2$  (C3)) y termina con la vacancia en superficie (SrO (Sup)). En rojo se muestra la zona externa y en azul la zona interna. . . . . 55

- 3.7. MEPs obtenidos mediante DFT para la supercelda de STO con slab de terminación  $\text{TiO}_2$  con una vacancia de oxígeno en la superficie. (a) MEP del átomo oxígeno al pasar desde la primera capa ( $\text{SrO}$  (C1)) hasta la superficie del slab ( $\text{TiO}_2$  (Sup)). (b) MEP del oxígeno al pasar desde la segunda capa ( $\text{TiO}_2$  (C2)) hasta C1. (c) MEP del oxígeno al pasar desde la tercera capa ( $\text{SrO}$  (C3)) hasta C2. . . . . 57
- 3.8. MEP total obtenido mediante DFT para el slab de STO de  $7 \times 2$  con terminación  $\text{TiO}_2$ . El camino empieza con la vacancia de oxígeno en la superficie ( $\text{TiO}_2$  (Sup)) y termina con la vacancia en la tercera capa ( $\text{SrO}$  (C3)). En rojo se muestra la zona externa en azul la zona interna. . . . . 59
- 4.1. Caminos de reacción para la transición del átomo de oxígeno desde la tercera capa hasta la vacancia para las dos terminaciones de la superficie (001) STO. Los Caminos de reacción para ambas terminaciones son referidos a sus propias referencias de energía  $E_{\text{Ref}}$ . . . . . 61

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

Los óxidos de metales de transición (TMO, por sus siglas en inglés) constituyen un grupo de materiales sólidos con una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas únicas, como son la superconductividad de alta temperatura crítica, el magnetismo, efecto Hall cuántico, acoplamiento de espín-órbita tipo Rashba, magnetorresistencia gigante, fotoconductividad, producción de gases de electrones bidimensionales, entre otros [3, 4, 5, 6, 7]. Estas características los hacen candidatos excepcionales para aplicaciones en dispositivos electrónicos [4, 8, 9, 7]. Una característica principal de los TMO son los orbitales  $d$  del metal de transición, los cuales están parcialmente llenos y cuyos electrones fuertemente correlacionados determinan sus propiedades físicas [5, 10, 11].

Un concepto fundamental en física es la simetría. Tres de las más importantes son: Simetría de Inversión (P), se define como  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ . La ruptura de esta simetría en semiconductores puede dar como resultado ferroelectricidad o piezoelectricidad. Simetría Temporal (T), se define como  $t \rightarrow -t$ . La ruptura de esta simetría se suele asociar con el magnetismo, ya que el operador de espín cambia con operaciones temporales. Simetría de Gauge (G), definida como el cambio fase de las en las funciones de onda. La ruptura de esta simetría se asocia con la superconductividad y superfluidez [5]. Las diferentes rupturas de estas simetrías puede llevar a la aparición de nuevos fenómenos que se dan solo por el comportamiento colectivo de los electrones. Uno de los TMO más destacados y estudiados es el Titanato de Estroncio  $\text{SrTiO}_3$  (STO), un óxido aislante de estructura perovskita y no magnético con una brecha de energía grande (de 3.2 eV) [12, 13, 10]. Es posible alcanzar su estado metálico e incluso llegar a ser superconductor, si es dopado con portadores de carga o introduciendo vacancias de oxígeno en el material [12, 6, 14, 15].

## 1.2. Antecedentes Experimentales

En 2004, Ohtomo y Hwang descubrieron la formación de un gas bidimensional de electrones (2DEG, por sus siglas en inglés) en la interfase (001) de dos óxidos aislantes:  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  (LAO/STO) [5, 16, 14]. Si bien ambos TMOs son aislantes, las capas de LAO son polares ( $\text{LaO}^+$  y  $\text{AlO}_2^-$ ), por lo que en la interfase se encuentra con las capas no polares del STO ( $\text{SrO}$  y  $\text{TiO}_2$ ), dando lugar a una discontinuidad polar (el potencial se vuelve divergente) que causa una reconstrucción electrónica que forma el 2DEG para contrarrestar la divergencia del potencial

[13, 15, 17]. Al proceso antes descrito se le denomina “catástrofe polar” [15]. Los 2DEG se producen cuando los electrones son confinados en un pozo de potencial de forma que su movimiento en una de las direcciones está restringida, lo cual causa una restricción en su movimiento para esta dirección y una cuantización en su energía [18]. El descubrimiento del 2DEG en la interfase LAO/STO implicó un gran interés en el estudio de la misma, tanto por propiedades de aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos y por el estudio de sus propiedades antes mencionadas, como la coexistencia de superconductividad y magnetismo a bajas temperaturas y efecto Hall cuántico [6, 15, 17, 19]. Las observaciones experimentales apuntan a las vacancias de oxígeno como la fuente de portadores de carga y por tanto resultan en el estado metálico en la interfase con otros óxidos y en la superficie (001) del STO [12, 19].

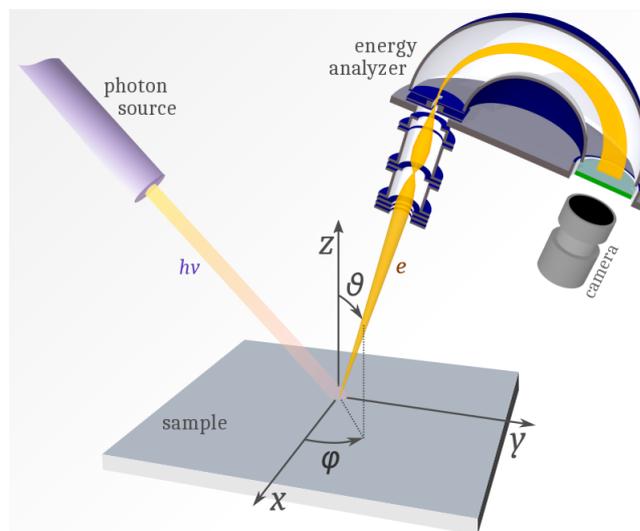


Figura 1.1: Representación de un experimento de ARPES. La fuente de luz emite fotones que arrancan electrones de la muestra estudiada. Imagen tomada de la referencia [1].

La principal técnica experimental para el estudio de la estructura de bandas

de un sólido es la espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) [20]. Este método, basado en el efecto fotoeléctrico, consiste en incidir una fuente de luz monocromática (o lo que más se acerque a una) con un rango de energía típico de 10 – 100 eV a una muestra que se busca estudiar (Fig. 1.1). Este haz de luz excita a los electrones del material estudiado, algunos de los cuales son arrancados a un cierto ángulo  $\theta_c$  si la energía del haz ( $h\nu$ ) es mayor a la función trabajo ( $\Phi$ ) y la energía de enlace ( $E_B$ ), obteniendo así una energía cinética dada por [20]:

$$E_K = h\nu - \Phi - |E_B|, \quad (1.1)$$

estos electrones llegan a un detector donde se cuenta su intensidad en función de su energía cinética y el ángulo  $\theta_c$ . En el proceso, el momento del electrón no se afectado, a excepción de su componente perpendicular a la superficie. Mediante esto y una estimación de la energía de los electrones, se obtiene información sobre la estructura de bandas del material [20]. Además, el proceso se debe llevar a cabo en vacíos ultra altos, de menos de 10 Torr, de forma que no sea contaminado.

Mediciones realizadas en ARPES han demostrado que el 2DEG puede darse en la superficie del STO al vacío [8, 6, 21, 22]. Este 2DEG se puede generar mediante la exposición a luz UV, la cual genera estas vacancias de oxígeno mediante un doble proceso de Auger [6, 23, 20]. La superficie del STO se ha estudiado mediante ARPES, principalmente la superficie (001), con las terminaciones SrO y TiO<sub>2</sub>, siendo principalmente esta última la más estudiada debido a su mayor estabilidad y facilidad de generar superficies planas y casi completas de TiO<sub>2</sub> de forma senc-

lla, evitando la inestabilidad de la terminación SrO [23, 14]. La terminación y la composición química de la superficie influyen en gran medida en las propiedades de los 2DEG formados en ella [3, 23]. Rebec *et al.* [23] crecieron los cristales mediante MBE y se caracterizaron mediante ARPES. Las láminas terminadas en SrO y en TiO<sub>2</sub> fueron expuestas con luz UV hasta saturar su espectro de intensidad. Para la superficie terminada en TiO<sub>2</sub> se encontró que el 2DEG no se forma cerca de la energía de Fermi, mientras que para la terminación SrO, un 2DEG (de espectro brillante en ARPES) se formó [23]. Se llega a concluir que el 2DEG se solamente en la terminación SrO [23]. Se tiene que la superficie (001) del STO para ambas terminaciones es débilmente polar [24], es decir que tiene un pequeño momento de dipolo no nulo perpendicular a la superficie. En cada terminación, la polaridad tiene un comportamiento diferente. Para la terminación SrO, el confinamiento del 2DEG por mecanismos intrínsecos se deriva de una gran polarización inducida por la relajación atómica en la superficie, confinando a los electrones solamente en las capas cercanas a esta. Mientras que para la terminación TiO<sub>2</sub>, la polaridad es inversa, repeliendo los electrones de la superficie [24].

### 1.3. Propiedades electrónicas de los materiales

En un átomo, los electrones se organizan en orbitales atómicos con niveles de energía discretizados. En el caso de  $N$  átomos idénticos formando un material sólido, los orbitales atómicos se sobreponen entre ellos. Debido a esto y al principio de exclusión, cada uno de los niveles energéticos (discretos) de los electrones de los electrones libres, se solapan, pero por el principio de exclusión no permite que estos

niveles energéticos sean los mismos. Con esto en consideración y las condiciones de Born-Von Karman del sólido (periodicidad), se obtienen niveles muy cercanos energéticamente.

El concepto de banda viene dado al considerar el potencial periódico de la red cristalina del sólido definido como  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , con  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  siendo vectores en la red cristalina. Tomando como base la aproximación de electrones independientes, se tiene que cumplen el Teorema de Bloch, el cual dice que la solución de la ecuación de Schrödinger en el potencial periódico difiere de la onda plana de los electrones libres solamente por una modulación periódica:  $\psi(\mathbf{r})_{n,\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  [25, 26], las cuales cumplen con la periodicidad de la red, por las condiciones de Born-Von Karman. Para cada vector onda  $\mathbf{k}$  (confinado en la primera zona de Brillouin), se tiene una colección de autoestados discretos etiquetados por el índice de banda  $n$  los cuales, varían de forma continua a medida que  $\mathbf{k}$  varía [26, 27]. Esto da como resultado los niveles energéticos en el potencial periódico  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ , denominadas bandas de energía. Un resultado importante de las bandas de energía es la masa efectiva, denotada por  $m^*$ . Esta masa representa la masa que tiene un portador de carga al moverse dentro de una estructura cristalina [18, 25]. Esta masa efectiva depende de la curvatura de las bandas de energía:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}, \quad (1.2)$$

por lo que vemos que  $m^*$  es inversamente proporcional a la curvatura de la banda. Es decir que una banda con mayor curvatura que otra será una banda “liviana”

(los portadores de carga tiene masa efectiva pequeña) y la otra será una banda “pesada” [18, 25, 26]. Podemos también definir la velocidad que tendrá un electrón en esta banda:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \text{grad} \epsilon_n(\mathbf{k}). \quad (1.3)$$

Otra propiedad de los materiales es el nivel de Fermi. Este se refiere al último nivel energético ocupado y tiene una energía  $\epsilon_F$  de nominada energía de Fermi. Este nivel separa a los niveles ocupados de los niveles desocupados. La superficie de Fermi, por otro lado, es una superficie en el espacio recíproco (o espacio de momentos) la cual está conformada por todos aquellos vectores  $k$  que cruzan el nivel de Fermi:  $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_F$ . Esta se da cuando existen bandas parcialmente llenas (es decir solamente se da en metales). Esta superficie separa los niveles ocupados de aquellos no ocupados.

Las bandas de energía pueden ser separadas por regiones donde no existe ningún estado electrónico, conocidas como brechas energéticas. El material se considera un aislante si el nivel de Fermi está contenido dentro de una brecha de energía grande, de forma que se encuentra lejos de las bandas de conducción (bandas de poca o ninguna ocupación). Por otro lado, se considera un metal si el nivel de Fermi se encuentra cerca o dentro de una banda [25, 26].

Otra propiedad importante es la densidad de estados de un sistema. Esta es el número de estados por unidad de volumen por unidad de energía [25, 26]. Se

define como

$$D(\epsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\epsilon}, \quad (1.4)$$

de forma que  $D(\epsilon)d\epsilon$  es el número de autoestados con energías entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  por unidad de volumen  $V$  [25, 26]. Determina que tan empaquetado están los electrones en los diferentes niveles energéticos, es decir, representa la degeneración de estos niveles (de forma continua).

## 1.4. SrTiO<sub>3</sub> (STO)

El SrTiO<sub>3</sub> (STO) es un óxido metálico con estructura perovskita cúbica a temperatura ambiente y con una transición a tetragonal a 105 K. En su forma no dopada, el STO es un aislante con una brecha energética indirecta de 3,25 eV y con una brecha directa de 3,75 eV que separa las bandas llenas, en su mayoría de O  $2p$ , de las bandas vacías, principalmente de Ti  $3d$  [28, 29, 10, 8].

### 1.4.1. Estructura Cristalina

La estructura perovskita es una estructura cristalina la cual encierra una gran familia de compuestos cuya fórmula química general es ABX<sub>3</sub>, siendo A y B cationes tales que entre ambos se debe sumar una valencia de +6. Usualmente, A es catión de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, mientras que B es un catión de un metal de transición y X es un anión de oxígeno usualmente [5, 10, 9, 20]. En el caso del STO en una forma cúbica ideal, se tiene que A=Sr se encuen-

tra en la esquina de la celda  $(0,0,0)$ , B=Ti se encuentra en el centro del cuerpo  $(1/2,1/2,1/2)$  y los oxígenos en el centro de las caras de la celda  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$  y  $(0,1/2,1/2)$ . Los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  donan 2 (divalente) y 4 electrones (tetavalente), respectivamente, a los tres aniones de oxígeno  $\text{O}^{2-}$ , por lo tanto el  $\text{SrTiO}_3$  es neutral (también se cumple en general para  $\text{ABO}_3$ )[10].

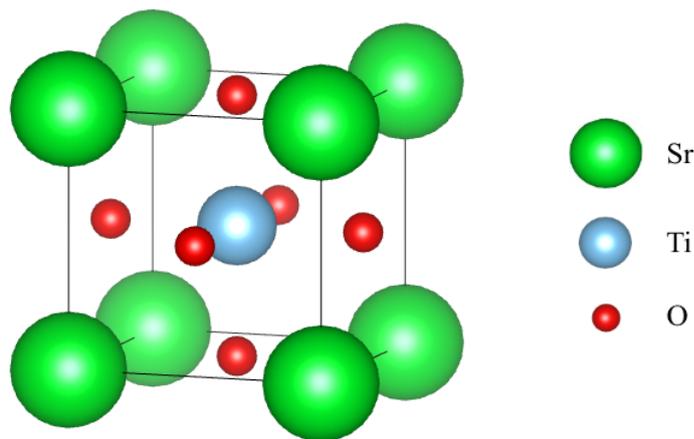


Figura 1.2: Estructura cristalina del  $\text{SrTiO}_3$ .

### 1.4.2. Estructura electrónica

El ion de Ti tiene una coordinación de 6 con los iones de O (forman el octaedro  $\text{TiO}_6$ ), como consecuencia, se forma un campo cristalino con simetría cúbica que actúa sobre el ión Ti, causando una separación de los orbitales  $3d$  del titanio con degeneración quintuple en dos grupos: el grupo  $t_{2g}$  tríplemente degenerado que consiste de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  y el grupo  $e_g$  doblemente degenerado que consiste en los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  [5, 10, 3, 20, 2]. Las bandas de conducción corresponden a las bandas compuestas principalmente por los orbitales de Ti  $3d$   $t_{2g}$  y  $e_g$ , seguidas por las bandas de mayor energía de Sr  $4d$   $t_{2g}$  y  $e_g$ . Las bandas

de valencia corresponde principalmente a los orbitales O  $2p$  [10, 29]. A su vez, una fracción de las bandas de valencia está conformada por los orbitales O  $2p$  y una fracción de las bandas de conducción por los orbitales Ti  $3d$  [20].

# Capítulo 2

## Métodos

### 2.1. DFT

La Teoría de la funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) es una teoría sobre sistemas de muchos cuerpos interactuando, la cual se basa en el principio de que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas que interactúan se puede ver como una funcional de la densidad de carga en el estado base, la cual es capaz, en principio, de determinar toda la información del sistema de varios cuerpos para el estado base y todos los estados excitados [27]. El Hamiltoniano del sistema considerado es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.1)$$

donde  $\hat{T}$  es la energía cinética total,  $\hat{V}$  es la energía potencial externa y  $\hat{U}$  es la energía de interacción electrón-electrón.

### 2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn en 1964 demostraron que se puede formular la DFT como una teoría exacta de los sistemas de muchos cuerpos [30]. Esta formulación es aplicable a cualquier sistema de partículas interactuantes que se encuentran bajo la acción de un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , lo cual incluye problemas con electrones y núcleos fijos, obedeciendo el Hamiltoniano (2.1) [10, 27]. Los teoremas propuestos que propusieron Hohenberg y Kohn son la base de la DFT. Los teoremas enuncian lo siguiente [27, 30]

- **Teorema 1:** Para todo sistema de partículas que interactúan el potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es determinado únicamente por la densidad de partículas en el estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ , excepto por una constante.

Es decir que si dos sistemas de partículas, una bajo el potencial  $V_1(\mathbf{r})$  y otra bajo  $V_2(\mathbf{r})$  tienen la misma densidad en el estado base  $n(\mathbf{r})$ , entonces solo difieren en una constante.

**Corolario:** Dado que el potencial externo está completamente determinado

por la densidad del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ , también lo está el Hamiltoniano y por lo tanto la función de onda para muchos cuerpos y todas las propiedades están determinadas solamente por la densidad.

- **Teorema 2:** La funcional que da la energía  $E[n]$ , definida en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$  es válida para cualquier  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . La energía del estado base es el mínimo de esta funcional y la densidad que la minimiza es exactamente la misma del estado base  $n_0(\mathbf{r})$ .

**Corolario:** La funcional de la energía  $E[n]$  es suficiente para determinar la energía del estado y densidad del estado base exactas.

Siguiendo el corolario, sabemos que todas las propiedades electrónicas del sistema están determinadas por  $n(\mathbf{r})$ , se puede ver a cada una como una funcional de la misma. Entonces, la funcional de la energía total se define como [27, 30]

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + U[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &= F_{HK} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}, \end{aligned} \tag{2.2}$$

donde  $E_{II}$  es la energía de interacción de los núcleos. Se define la funcional  $F_{HK}[n]$  la cual incluye todas la energías internas del sistema

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n], \tag{2.3}$$

siendo una funcional universal, ya que tanto la energía cinética como la energía de interacción dependen solo de  $n(\mathbf{r})$ . Si  $F_{HK}[n]$  es conocido, entonces al minimizar  $E_{HK}[n]$  con respecto a variaciones en la densidad, se puede llegar a encontrar la densidad y la energía exactas del estado base [27].

A pesar de que los Teoremas de Hohenberg y Kohn reformulan el problema de muchos cuerpos en términos de funcionales de la densidad, estas funcionales son desconocidas, además que deben ser funcionales no-localizadas [27], es decir que deben depender de la posición  $\mathbf{r}$  y la densidad  $n(\mathbf{r})$  a la vez. Además de esto, se tiene que no se tiene manera de extraer propiedades pertinentes de los materiales. La solución a esto llega con la propuesta de Kohn-Sham, la cual se basa en una energía cinética de electrones que no interactúan en términos de funciones de onda de partículas independientes, lo cual incluye las propiedades cuánticas que no se pueden extraer de la densidad, además de términos de interacción modelados como funcionales de la densidad [27].

### 2.1.2. Sistema Auxiliar de Kohn-Sham

Kohn y Sham en 1965 propusieron una forma de ver el problema de varios cuerpos el cual consiste en reemplazar el problema original de muchos cuerpos y reemplazarlo por un sistema auxiliar que se puede resolver de forma más sencilla [27, 31]. El problema original obedece al Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.4)$$

donde los electrones se denotan con los índices en minúsculas y los núcleos con índices en mayúsculas [27]. Aquí se consideran las energías potenciales causadas por la interacción electrón-electrón, interacción núcleo-núcleo y electrón-núcleo. Este Hamiltoniano causa que no sea posible separar la ecuación de Schrodinger en ecuaciones para partículas independientes, debido a la energía potencial de interacción [27]. Este es el problema que Kohn y Sham proponen cambiar por uno de partículas independientes; para esto, se asume que el sistema objetivo de partículas independientes tiene el mismo estado base que el sistema de muchos cuerpos. Considerando el estado base, la construcción del sistema auxiliar se basa en la asunción de que la densidad de carga del estado base de este sistema auxiliar de partículas que no interactúan puede representar al estado base exacto [27, 31]. Además de esto, se asume que el hamiltoniano auxiliar es tal que el operador de energía cinética es el usual y contiene un potencial efectivo  $V_{efe}^\sigma(\mathbf{r})$  el cual actúa en un electrón de espín  $\sigma$  en la posición  $\mathbf{r}$  [27].

El sistema auxiliar se define con el Hamiltoniano auxiliar [27]

$$\hat{H}_{\text{aux}}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

La densidad auxiliar se define como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.6)$$

donde  $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$  son los orbitales [27, 31, 32]. La energía cinética de la partícula independiente [27] está dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

La energía de interacción de la desidad  $n(\mathbf{r})$  interactuando consigo misma está dada por la energía de Hartree [27]

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.8)$$

Finalmente, se reescribe la expresión de Hohenberg-Kohn de la funcional de la energía como

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{II} + E_{XC}[n], \quad (2.9)$$

donde  $E_{XC}[n]$  es la funcional de la energía de intercambio y correlación, la cual toma en cuenta los efectos de intercambio y correlación del sistema de muchos

cuerpos [27, 31]. Esta funcional no tiene una expresión explícita conocida exacta, se puede aproximar. Una de las aproximaciones más conocidas es la aproximación a densidad local (LDA, por sus siglas en inglés). En esta aproximación la funcional depende solo de de la densidad en la coordenada donde se evalúa la funcional [31]. Entonces, se puede escribir que:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

donde  $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones uniforme con densidad  $n(\mathbf{r})$  que varía lentamente. [31]. Si se toma en cuenta la densidad de espín, se tiene la aproximación a densidad de espín local (LSDA), la cual está dada por:

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})), \quad (2.11)$$

donde  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  y  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  son las densidades de carga de espín arriba y abajo respectivamente.

Otra aproximación es la de gradiente aproximado (GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|). \quad (2.12)$$

Esta aproximación introduce el gradiente de la densidad  $\nabla n(\mathbf{r})$ , mediante la cual

se toma en cuenta los cambios en la densidad de carga [27]. Es esta última aproximación al que se usó en este trabajo.

### 2.1.3. Modelo de Superficie

Las superficie de un cristal es de gran importancia para el estudio del mismo. La superficie se genera cuando se divide el volumen de un cristal, debido a esto, los átomos en esta superficie tendrán una menor coordinación que aquellos en el volumen, lo que provoca que su geometría se relaje o posiblemente reconstruya hasta llegar a nuevas posiciones de equilibrio [33].

Para simular una superficie, lo que hacemos es tomar un modelo ideal, el cual está dado por una sección del material a estudiar que sea infinito en dos dimensiones (plano  $xy$ ) y finito en la dirección normal a la superficie ( $z$ ) [33, 34]. Para esto, podemos hacer uso de las condiciones de borde periódicas construyendo un modelo de supercelda tipo slab. El slab en la supercelda es infinito y periódico en las direcciones paralelas a la superficie y finito en la dirección normal, cumpliendo con el modelo ideal [33, 34]. El slab se compone de la estructura atómica del cristal a estudiar. Esta construcción permite la formación de bandas con la dispersión correcta [33]. Algo importante para la construcción de modelo de esta supercelda es que se debe manejar el ancho del slab y del vacío que separa a los slabs consecutivos (los slabs se repiten en la dirección perpendicular a la superficie por la condición periódica) deben ser tales que las superficies consecutivas no se vean una a la otra (las superficies consecutivas no deben afectarse/interactuar entre ellas) y que la densidad electrónica del material en este espacio vacío tienda

a cero; el ancho del slab, por otro lado, debe ser tal que las dos superficies de este no interactúen entre ellas (esto también asegura que las capas centrales del slab exhiban comportamiento de volumen) [33, 34].

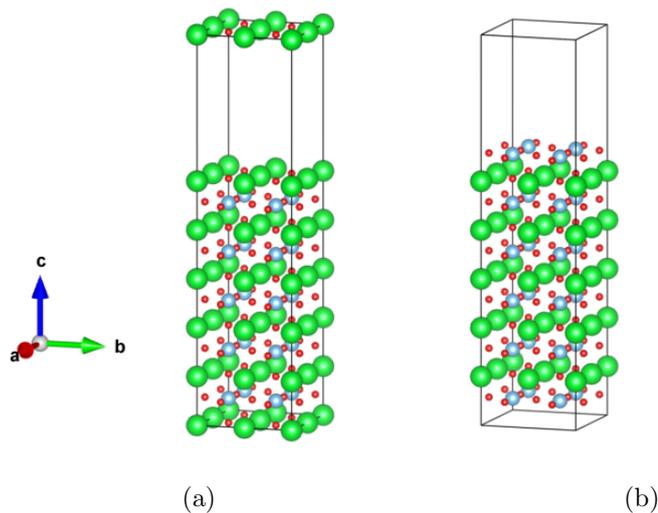


Figura 2.1: Superceldas del STO utilizadas. Las superceldas son de  $2 \times 2 \times 8$  celdas unidad, con un slab de  $2 \times 2 \times 5$  y un espacio vacío de  $2 \times 2 \times 3$ . (a) Supercelda con slab de terminación SrO. (b) Supercelda con slab de terminación TiO<sub>2</sub>.

Para el caso del STO, se utilizó una supercelda de  $2 \times 2 \times 8$  con un slab de  $2 \times 2 \times 5$  celdas con y un espacio vacío de  $2 \times 2 \times 3$  (Fig. 2.1), esto tanto para las dos terminaciones del cristal (001): SrO y TiO<sub>2</sub>. Se experimentó inicialmente con slabs de 4 celdas de ancho y con espacio vacío de 2 y 3 celdas de ancho.

Algo a tener en cuenta en el modelado de las superficies es la relajación y reconstrucción de la misma. La relajación de la superficie se refiere a que las capas cercanas a la superficie se mueven de forma que la energía de la supercelda se reduce. Las capas se mueven debido a que en la superficie existe una menor

coordinación de los átomos. Por otro lado, la reconstrucción de la superficie se refiere a cuando los átomos en la superficie se mueven de forma que sus enlaces libres (debido a la menor coordinación) formen nuevos enlaces. Esto provoca que las superficies se muevan de forma que su estructura cambie, minimizando globalmente su energía. Las superficies del STO (001) tienen una polaridad muy débil, además de exhibir un momento de dipolo pequeño. Esta baja polaridad provoca un dipolo macroscópico que es perpendicular a la superficie [24, 23, ?]. Para este tipo de superficies no es necesaria una modificación considerable a la estructura electrónica de la superficie [?, 24].

Para realizar cálculos de la estructura electrónica de las superceldas, se deben seleccionar los puntos  $k$  necesarios. Esto debido a la periodicidad de las superceldas. Al resolver la ecuación de Schrödinger, la solución debe obedecer el Teorema de Bloch, siendo de la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.13)$$

lo cual implica que se puede resolver la ecuación para cada  $\mathbf{k}$  independientemente. Además esto aplica también a propiedades derivadas de esta solución, como es la densidad de estados. Varios cálculos en DFT, como integrales sobre el espacio real (infinitamente grande en el plano de la superficie), se pueden trasladar a integrales en el espacio recíproco, específicamente sobre la (finita) zona de Brillouin [34]. Para llevar a cabo entonces cálculos en DFT, es necesario especificar una grilla de puntos  $k$ ; una alta densidad de puntos  $k$  implica mejor convergencia pero mayor

costo computacional. Debido a que la supercelda tiene una mayor dimensión en la dirección normal a la superficie en el espacio real, esta se reduce en el espacio recíproco, por lo que no es necesario utilizar un alto número de puntos  $k$  en esta dirección ( $z$ ) [34].

El modelo de slab puede ser tanto simétrico como asimétrico. El caso asimétrico se refiere al relajamiento de solamente una de las dos superficies del slab, manteniendo fijas las capas inferiores del slab. El caso simétrico, por otro lado, permite el relajamiento de ambas superficies, manteniendo fijas las capas centrales del slab, con el centro del slab actuando como un espejo, por lo que lo que ocurre en las capas superiores se replica en las capas inferiores. Un slab asimétrico tiene la particularidad que varios procesos de interés pueden llegar a generar un dipolo en la superficie [34]. Este dipolo puede llegar a afectar los resultados obtenidos al estudiar la absorción de átomos en la superficie. En este caso, muchas veces se hace uso de una corrección a la energía de la superficie.

Si por el contrario se usa un slab simétrico, el problema del dipolo generado se resuelve, puesto que este se cancela con el dipolo que se forma en la otra superficie del slab. Sin embargo, el costo computacional es mayor si se tiene un slab simétrico, debido a que se necesita en algunas ocasiones, aumentar el número de celdas fijas en la zona central para evitar que las superficies y las capas que tienen permitido relajarse a ambos lados del slab se vean [34]. Así, se obtiene un comportamiento de volumen en la zona central.

En este trabajo, se utilizó un slab asimétrico para llevar a cabo todos los cálculos en las secciones siguientes (2.4). La razón es que de esta forma, si bien

existe el dipolo generado en la superficie, se ahorra un gran costo computacional de tener que aumentar las celdas fijas en la zona central del slab simétrico. Los cálculos llevados a cabo implican mantener fijas dos celdas del slab asimétrico y relajar tres, por lo que habría que aumentar varias celdas en el caso de un slab simétrico, de forma que además las vacancias generadas en la superficie no se vean entre ellas.

## 2.2. Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales son esencialmente potenciales efectivos creados con el objetivo de reemplazar el potencial de Coulomb del núcleo y sus efectos en los electrones centrales (más cercano al núcleo), actuando solamente en los electrones de valencia. Muchas ideas base de los pseudopotenciales se originaron en el método de la onda plana ortogonalizada (OPW), la cual plantea el problema de valores propios en términos de las funciones suaves de valencia y las funciones del núcleo. Un objetivo de los pseudopotenciales es el de crear pseudofunciones de onda que sean “suaves” (requiere una pequeña cantidad de componentes de Fourier para su representación precisa). Se denomina “suave” a un pseudopotencial si requiere una energía de corte baja para realizar cálculos; si por el contrario necesita una energía de corte alta, se denomina “duro”. Los USPP (Ultra Soft PseudoPotential) son un tipo de pseudopotencial que utilizan una energía de corte muy pequeña. Los USPP utilizan una transformación que reescribe el problema en términos de una función suave y una auxiliar alrededor del núcleo de cada ion, representando la rápida variación de la densidad. Los PAW (Projector Augmented Waves) son

similares a los USPP, introduciendo funciones suaves (proyectores) y funciones auxiliares localizadas. La diferencia, es que PAW mantiene la función de onda original (para todos los electrones) como lo hace OPW.

Además de lo antes dicho, los efectos relativistas se consideran en los cálculos de dos formas, con pseudopotenciales escalares-relativistas o completamente relativistas. El cálculo completamente relativista el efecto espín-órbita es incluido, mientras que en el escalar-relativista este efecto es promediado. Para el presente caso, se utilizaron tres pseudopotenciales tipo USPP y escalar-relativista, uno para cada átomo del STO. Además se utilizó un pseudopotencial tipo PAW y completamente relativista, esto para el cálculo con consideración del efecto espín-órbita. Este solamente se usó para el átomo de Titanio, puesto que las bandas de conducción principales del STO vienen dadas por los orbitales Ti  $3d$ . Estos pseudopotenciales utilizan la funcional PBEsol (Perdew–Burke–Ernzerhof), una modificación de la funcional PBE, basada en GGA [35]. La denominación “sol” viene de que esta funcional es una PBE especializada en materiales sólidos (revised for solids) y permite tener un cálculo de los volúmenes, ángulos y distancias más acertado para sistemas sólidos [36]. Difiere de PBE solamente en dos parámetros, mejorando así el rendimiento para las propiedades de los sólidos en equilibrio y sus superficies [35]. Las energías de corte para los pseudopotenciales PBEsol fueron de: Sr: 39 Ry para funciones de onda y 262 Ry para densidad de carga; Ti: 52 Ry para funciones de onda y 576 Ry para densidad de carga; O: 47 Ry para funciones de onda y 323 Ry para densidad de carga. Para el potencial PAW del Ti, fueron iguales a su caso en PBEsol.

## 2.3. Software Auxiliar y Métodos de Cálculo

Principalmente se utilizó *Quantum Espresso*, un paquete códigos de acceso libre para el cálculo de estructuras electrónicas y modelado de nanomateriales. Se basa en DFT, ondas planas y pseudopotenciales. Incorpora a su vez una serie de paquetes de terceros, diseñados para ser interoperables con los paquetes principales. Además, investigadores en el campo de los cálculos de estructura electrónica son alentados a participar en el proyecto con sus propios códigos o modificando códigos existentes. Quantum Espresso está coordinado por la Fundación Quantum Espresso [37, 38], cuyos miembros actuales incluyen a la Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA), el Centro Internacional Abdus Salam de Física Teórica (ICTP), el Centro Nacional de Supercomputación CINECA, la Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, el Instituto Oden de Ingeniería y Ciencias Computacionales, La Universidad de Texas en Austin. Principalmente se utilizó el paquete `PWscf` (PW), siglas en inglés para campo autoconsistente de ondas planas. Este paquete realiza diferentes cálculos autoconsistentes de la estructura electrónica mediante DFT, usando una base de ondas planas (PW) y pseudopotenciales (PP). Mediante este paquete se realizó el cálculo autoconsistente para los slabs y la celda unidad, además de la relajación de la celda unidad. Para el cálculo del camino de menor energía de una vacancia en el cristal, se hizo uso de `PWneb`, un paquete que forma parte de `PWscf`. Finalmente, para el cálculo de la densidad de carga (orbitales), se utilizó el paquete `PostProc`, el cual realiza cálculos de post procesamiento de los resultados obtenidos con `PWscf`. También mediante este paquete se calculó la estructura de bandas (con y sin efecto espín-órbita) y la densidad de estados. Los cálculos de autoconsistencia para la celda unidad se

realizaron con una grilla de puntos  $k$  de  $12 \times 12 \times 12$ , mientras que los cálculos no autoconsistentes se realizaron con una grilla de  $16 \times 16 \times 16$ . Para los cálculos de NEB, la grilla se fijó en  $2 \times 2 \times 2$ .

También se hizo uso de algunas herramientas/programas para diferentes fines. *Gnuplot* [39] se utilizó para realizar bosquejos de los caminos de menor energía obtenidos en el movimiento de las vacancias desde la superficie hasta el volumen del cristal (Sección 2.4). Como tal, estas gráficas obtenidas no se utilizaron posteriormente, solamente fueron usadas como una vista preliminar de los resultados obtenidos. Es un software con interfaz en línea de comandos para realizar gráficas (bi o tridimensionales) a partir de datos científicos y funciones matemáticas. El código fuente, si bien tiene derechos e autor, es de libre uso. *Grace* [40] es otra herramienta gráfica que permite la elaboración de gráficas a partir de datos ingresados. Mediante esta se realizaron las gráficas de las bandas de energía (con y sin acoplamiento espín-órbita) y los diferentes caminos obtenidos de menor energía mediante NEB (2.4). Para la construcción de las superceldas utilizadas, además de la visualización de la densidad de carga y los orbitales de esta, se utilizó *VESTA* [41] (Visualization for Electronic and Structural Analysis). Este software permite la visualización 3D de modelos estructurales, densidad electrónica, morfología del cristales, entre otros. El programa *XCrySDen* [42] (Crystalline Structures and Densities) es un software para la visualización de estructuras cristalinas y moleculares el cual funciona en corre en GNU/Linux. Mediante este, se visualizaron las superficies de Fermi y se realizaron animaciones (archivos .asfx) mostrando el movimiento de las vacancias en la estructura. A su vez, el programa *FermiSurfer* [43], una herramienta para la visualización de superficies de Fermi que es capaz de

mostrar superficies con códigos de color basadas en cantidades escalares como la velocidad de Fermi.

## 2.4. Nudged Elastic Band (NEB)

Un problema importante en la materia condensada es el de identificar el camino de menor energía (MEP, por sus siglas en inglés) para que un grupo de átomos se reorganice al pasar de una configuración estable a otra formando un camino de reacción. La energía potencial máxima a lo largo del MEP es el punto de silla en la superficie de energía potencial y además determina la barrera de energía de activación [44, 45, 46]. El MEP puede tener en varios casos más mínimos además de las imágenes inicial y final y también puede tener más que un punto máximo, con cada uno correspondiendo a un punto de silla [44, 46]. El método de *Nudged Elastic Band* (NEB) es un método para encontrar el MEP mediante la construcción de imágenes del sistema entre el estado inicial y el estado final. Estas imágenes son conectadas con una interacción elástica de resorte entre imágenes adyacentes asegurando la continuidad del camino y posteriormente se hace una minimización de las fuerzas de estos resortes y esto da como resultado el MEP [44, 45, 46]. Para evitar que la fuerza de los resortes interfiera con la convergencia de la banda elástica al MEP y que la fuerza real no afecte la distribución de imágenes a lo largo del MEP, el método introduce una proyección de las fuerzas. Lo que se busca es evitar que la componente perpendicular al camino de la fuerza de los resortes aparte a las imágenes del MEP (provocan el cortar las esquinas), mientras que la componente paralela de la fuerza real provoca que las imágenes se deslicen de las

zonas de mayor energía hacia los mínimos, lo que reduce la densidad de imágenes en estas regiones de mayor energía, donde son más necesarias [44, 45, 46]. Por lo tanto, durante la optimización de la banda elástica para converger al MEP, una minimización de las fuerzas se realiza tomando en cuenta solamente la componente perpendicular de la fuerza de resorte y la componente paralela de la fuerza real.

La fuerza total en la imagen  $i$  está dada por la suma de la fuerza de resorte (paralela) y la fuerza real (perpendicular) [44, 46]:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp}. \quad (2.14)$$

La fuerza real está dada por:

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i) - \nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i, \quad (2.15)$$

donde  $E$  es la energía del sistema en función de todas las coordenadas atómicas y  $\hat{\tau}_i$  es la tangente local al camino normalizada [44, 46]. Por otro lado, la fuerza del resorte está dada por:

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = k (|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i, \quad (2.16)$$

donde  $k$  es la constante elástica del resorte [44, 46].

### 2.4.1. Imagen de escalada (Climbing Image)

El método de la imagen de escalada o de *climbing image* (CI-NEB) constituye una leve modificación al método de NEB: tras una serie de iteraciones, se identifica cuál es la imagen con la mayor energía  $i_{\max}$ . El método CI-NEB retiene la información acerca del MEP que se obtiene en el método de NEB regular, pero se obtiene una convergencia rigurosa al punto de silla [44, 46]. La fuerza total en esta imagen está dada por:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{i_{\max}} &= -\nabla E(\mathbf{R}_{i_{\max}}) + 2\nabla E(\mathbf{R}_{i_{\max}})|_{\parallel} \\ &= -\nabla E(\mathbf{R}_{i_{\max}}) + 2\nabla E(\mathbf{R}_{i_{\max}}) \cdot \hat{\tau}_{i_{\max}} \hat{\tau}_{i_{\max}}\end{aligned}\tag{2.17}$$

Esta imagen no se ve afectada por la fuerza de los resortes de ninguna forma. La CI además es empujada hacia arriba en la superficie de energía potencial por la componente de la fuerza real que actúa paralela al camino y hacia abajo por la componente de la fuerza que actúa perpendicular al camino [44, 46]. El que la CI no se vea afectada por la fuerza de los resortes implica que el espaciamiento de las imágenes será diferente a cada lado de la CI. Sin embargo, las imágenes en el método CI-NEB son equidistantes, variando muy poco durante la optimización.

### 2.4.2. Constantes de resortes variables

El punto de silla es el punto más importante a lo largo del MEP, se busca tener una mayor resolución a su alrededor, para esto se busca distribuir las imágenes de

forma no equitativa a lo largo del MEP. Una forma de hacerlo es usando resortes más fuertes cerca del punto de silla, por lo que la densidad de imágenes cerca de este aumentan, mientras que en otras regiones de menor importancia en el MEP la densidad de imágenes disminuye [44, 46]. Debido a la proyección de fuerzas, la fuerza de resorte (la cual distribuye las imágenes) no interfiere con la fuerza real (la cual hace converger el MEP), por lo que se puede variar la fuerza del resorte sin consecuencia en la convergencia del MEP, mientras haya suficientes imágenes [44, 46]. Una proposición es tener que la constante del resorte dependa linealmente de la energía de las imágenes:

$$k'_i = \begin{cases} (1 - \alpha_i)k_{\max} + \alpha_i k_{\min} & \text{if } E_i > E_{\text{ref}} \\ k_{\min} & \text{if } E_i < E_{\text{ref}}, \end{cases} \quad (2.18)$$

$$\alpha_i = \frac{E_{\max} - E_i}{E_{\max} - E_{\text{ref}}}, \quad (2.19)$$

donde  $k_{\max}$  y  $k_{\min}$  la cota superior e inferior, respectivamente, para la constante del resorte.  $E_i = \max\{E_i, E_{i-1}\}$  es la mayor energía entre las dos imágenes conectadas con el resorte  $i$ ,  $E_{\max}$  es el valor máximo de  $E_i$  para toda la banda,  $E_{\text{ref}}$  es una energía de referencia la cual define un valor mínimo para la constante del resorte [44, 46].

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1. Propiedades electrónicas del SrTiO<sub>3</sub>

Se estudiaron las propiedades electrónicas del STO mediante el cálculo de su estructura de bandas y superficies Fermi, además de su densidad de estados. El parámetro de red utilizado fue de 3,893 Å, obtenido tras una optimización de relajamiento de la celda unidad a diferentes parámetros, encontrando el volumen mínimo en la ecuación de estado.

#### 3.1.1. Estructura de bandas y estructura electrónica

El STO es un aislante, presentando una estructura de bandas con una brecha calculada de 2,178 eV (discrepa con el valor experimental de 3,2 eV), la cual separa

las bandas de conducción dominadas por los orbitales de Ti  $3d$ , principalmente por los orbitales  $t_{2g}$  (resaltadas en la Fig. 3.1), de las bandas de valencia, dominadas en su mayoría por los orbitales O  $2p$ . La energía de Fermi se calculó en 11,0671 eV, ubicada dentro de la brecha de energía. Los gráficos posteriores se refirieron a esta como el origen de energía.

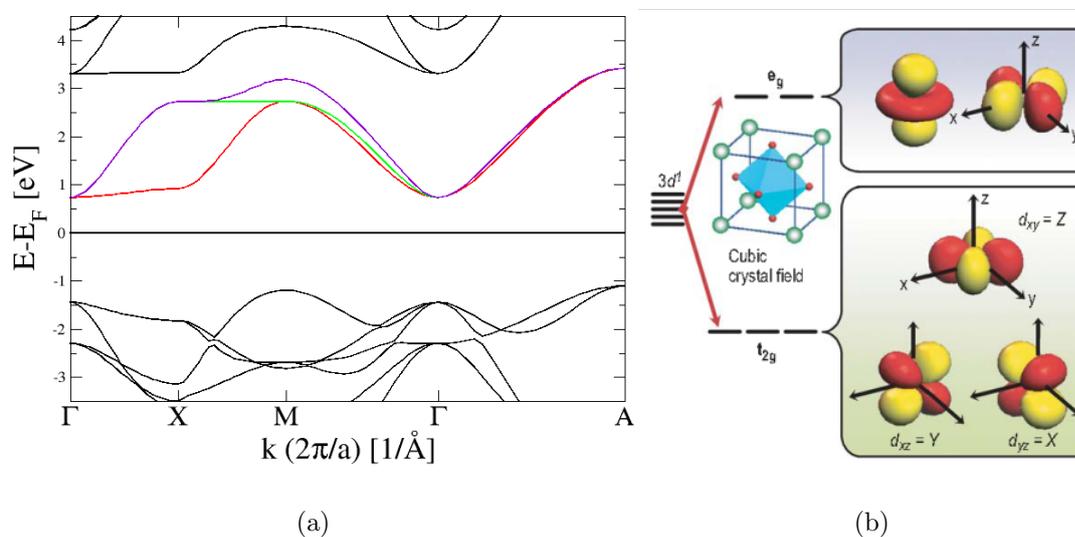


Figura 3.1: (a) Bandas de energía del SrTiO<sub>3</sub> en su fase cúbica. La energía de Fermi se colocó en el centro de la brecha energética. Las bandas de colores son las bandas de conducción, formadas por los orbitales Ti  $3d$ . (b) Separación de los orbitales  $3d$  en  $e_g$  y  $t_{2g}$  debido el campo cristalino. Imagen tomada de la referencia [2].

Las bandas de conducción son degeneradas en el punto  $\Gamma$ . Alrededor de este punto vemos que las bandas de conducción se dividen en dos bandas ligeras y una banda pesada. Realizando una proyección de la estructura de las bandas de energía sobre los diferentes orbitales de los átomos del STO, se encontró la densidad de estados

proyectada (PDOS) para cada orbital. Tomando solamente en cuenta la densidad de estados de los orbitales  $3d$  del Ti y la de los orbitales  $2p$  del O, puesto que son las que caracterizan las bandas de conducción y de valencia respectivamente.

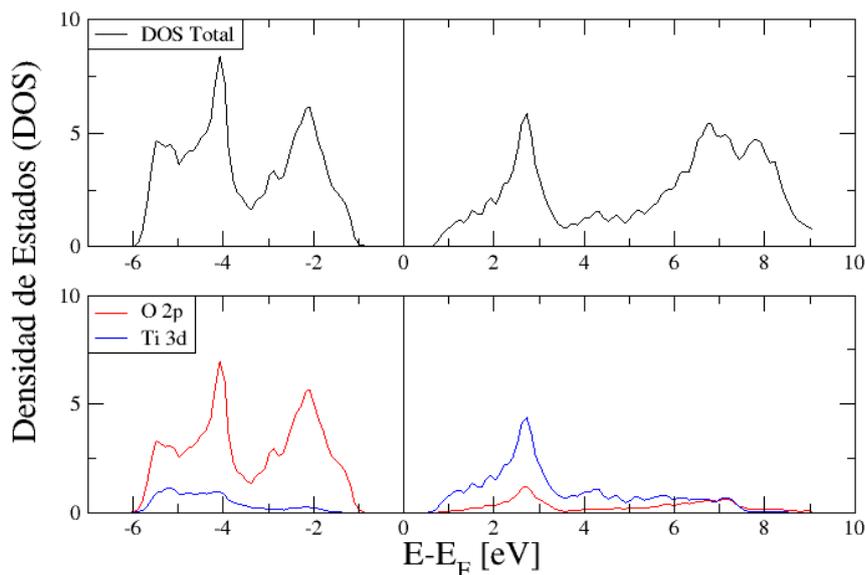
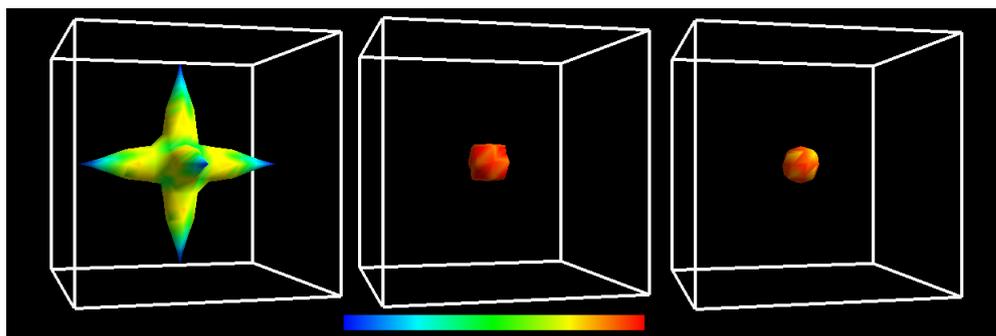
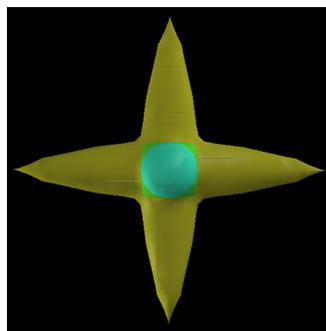


Figura 3.2: (a) Densidad de estados total del STO, compuesta por las contribuciones de todos los orbitales de cada átomo. (b) Densidad de estados proyectada (PDOS) de los orbitales O  $2p$  y Ti  $3d$ .

Se evidencia en la Fig. 3.2 lo que se espera analizando la estructura de bandas. Los estados sobre el nivel de Fermi están mayormente dominados por estados del Ti  $3d$  (coincide con que estos orbitales caracterizan las bandas de conducción) con pocos estados provenientes de niveles vacíos de O  $2p$  [29]. De igual forma, debajo del nivel de Fermi los estados están mayormente dominados por estados del O  $2p$  (coincide con que las bandas de valencia son dominadas por estos orbitales).



(a)



(b)

Figura 3.3: Vista lateral de las superficies de Fermi asociada a las bandas de conducción del

Dado que el STO es un aislante, no tiene una superficie de Fermi por sí mismo, su nivel de Fermi se encuentra en la brecha energética (Fig. 3.1). Para poder visualizarlas, se debe dopar al material, por lo tanto se añadió un dopaje virtual en el cálculo en Quantum Espresso 2.3). Las superficies de Fermi obtenidas para el STO dopado (Fig. 3.3(b)) superficies concéntricas, una para cada banda de conducción principal. Para las bandas livianas, las superficies asociadas son dos superficies casi esféricas (verde y celeste), mientras que para la banda pesada se asocia con dos dos elipsoides entrecruzados de forma perpendicular (amarillo). La característica acerca de las bandas pesadas y livianas se asocian a las distintas superficies de

Fermi se evidencia en la Fig. 3.3(a), donde la velocidad de Fermi se muestra en base a la escala de colores en la parte inferior, siendo mientras más en el lado derecho del espectro se encuentre, mayor será la velocidad de Fermi y por tanto menor la masa.

### 3.1.2. Efecto espín-órbita

El efecto espín-órbita describe la interacción que se da entre el espín de una partícula con su movimiento dentro de un potencial. Esta interacción causa un desplazamiento en los niveles energéticos del electrón y en el caso de materiales sólidos, provoca una separación de las bandas de energía, siendo posible que levante la degeneración entre ciertos estados.

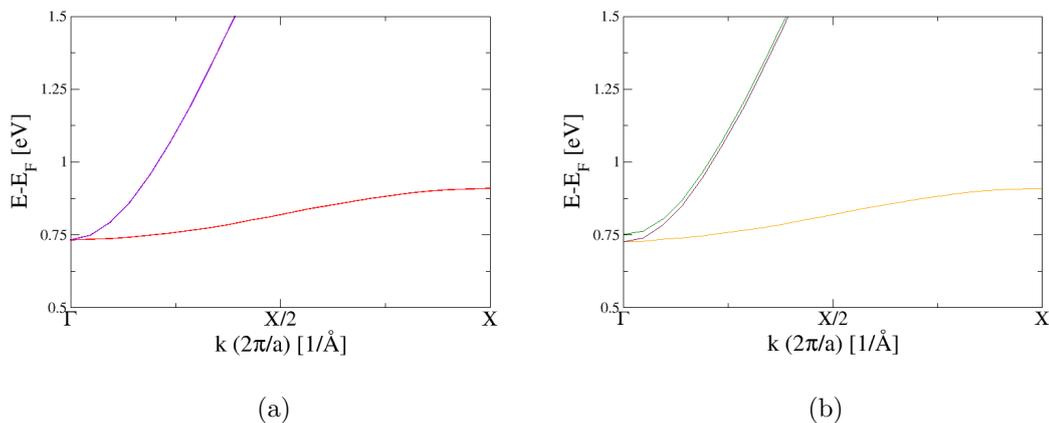


Figura 3.4: (a) Bandas de energía para el STO sin considerar el efecto espín-órbita. La degeneración de las bandas alrededor del punto  $\Gamma$  es evidente. (b) Bandas de energía para el STO considerando los efectos de la interacción espín-órbita. Se evidencia como alrededor de  $\Gamma$ , la degeneración de los estados de energía se levanta.

En el caso del STO, el efecto de espín-órbita se da como una consecuencia de la ruptura de la simetría de inversión (P), la cual levanta la degeneración en los estados del 2DEG. Además, esto se mezcla con efecto del ordenamiento de los orbitales y de la inversión de las bandas para dar lugar a separaciones dadas por el espín que son potenciadas en algunos puntos  $k$ . En la Fig. 3.4 se ve cómo la degeneración antes mencionada afecta a la estructura de bandas del STO, levantando la degeneración alrededor de algunos puntos  $k$ .

## 3.2. Resultados de NEB

Para ambas terminaciones del STO (SrO y TiO<sub>2</sub>), se generó una vacancia de oxígeno en la superficie. Se estudió el camino que recorre un átomo de oxígeno para moverse entre capas, partiendo desde la tercera capa y moviéndose hasta la segunda, para luego pasar a la tercera y finalmente llegar a la superficie. Para esto, el camino se dividió en tres: el primer camino parte desde la primera capa y termina en la superficie, el segundo camino parte desde la segunda capa y termina en la primera y el tercer camino parte de la tercera capa y termina en la segunda. Para cada camino de reacción, se calculó el MEP utilizando CI-NEB mediante DFT utilizando siete imágenes y permitiendo la optimización de las imágenes inicial y final, es decir que se permitió su relajamiento. Posteriormente se unificaron los resultados obtenidos para obtener una visión general del MEP.

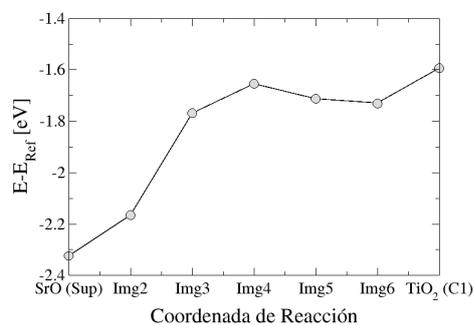
Para cada terminación, se tomó una referencia de energía dada por un slab con una vacancia de oxígeno en su centro.

### 3.2.1. Terminación SrO

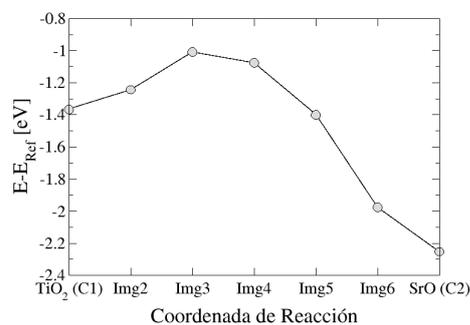
El camino de la átomo de oxígeno parte desde la tercera capa del slab, de composición  $\text{TiO}_2$  y termina en la superficie (capa cero), de composición SrO, haciéndolo por tramos formando tres subcaminos. Los resultados obtenidos para los MEPs con CI-NEB de los tres subcaminos de reacción no terminaron de converger (a excepción del tercer camino), teniendo errores del orden de magnitud  $0,1 \text{ eV}/\text{\AA}$  (del orden de la tolerancia). Sin embargo, a pesar de no ser precisos, se pueden utilizar de forma cualitativa y aproximada al MEP. Estos resultados se muestran en el Cuadro 3.1 y los tres caminos de reacción se ilustran en la Fig. 3.5. Se aprecian los puntos de silla de cada MEP, representando la barrera de energía de cada camino de reacción, permitiendo analizar el costo energético de moverse en el material y salir del mismo. La referencia de energía obtenida de la vacancia en el centro del slab es de  $E_{\text{Ref}} = -83371,782 \text{ eV}$ .

Img	C1 $\rightleftharpoons$ Sup		C2 $\rightleftharpoons$ C1		C3 $\rightleftharpoons$ C2	
	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 0,000 \text{ eV}$	$E_{\text{act}}^{\text{rev}} = 0,731 \text{ eV}$	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 1,244 \text{ eV}$	$E_{\text{act}}^{\text{inv}} = 0,357 \text{ eV}$	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 0,266 \text{ eV}$	$E_{\text{act}}^{\text{inv}} = 0,708 \text{ eV}$
	$E - E_{\text{Ref}} [\text{eV}]$	Error [ $\text{eV}/\text{\AA}$ ]	$E - E_{\text{Ref}} [\text{eV}]$	Error [ $\text{eV}/\text{\AA}$ ]	$E - E_{\text{Ref}} [\text{eV}]$	Error [ $\text{eV}/\text{\AA}$ ]
1	-2.325	0.215	-1.365	0.411	-2.502	0.089
2	-2.165	0.278	-1.245	0.602	-2.309	0.055
3	-1.769	0.149	-1.0087*	0.603	-1.924	0.049
4	-1.654	0.096	-1.075	0.558	-1.794*	0.023
5	-1.712	0.216	-1.400	0.551	-1.881	0.048
6	-1.731	0.253	-1.976	0.606	-2.054	0.087
7	-1.593*	0.311	-2.253	0.766	-2.060	0.087

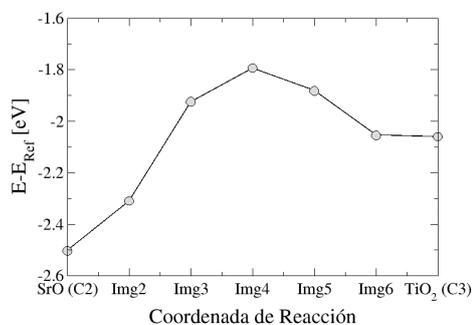
Cuadro 3.1: Energías de cada imagen respecto a la referencia  $E_{\text{Ref}}$  y las energías de activación para los tres subcaminos de reacción calculados con el método CI-NEB mediante DFT para superficie (001) con terminación SrO. Los valores con (\*) representan las imágenes de escalada (CI) de cada subcamino de reacción.



(a) Longitud de camino: 5,983 bohr. Espacio entre Img.: 0,997 bohr.



(b) Longitud de camino: 5,381 bohr. Espacio entre Img.: 0,897 bohr.



(c) Longitud de camino: 5,861 bohr. Espacio entre Img.: 0,977 bohr.

Figura 3.5: MEPs obtenidos mediante DFT para la supercelda de STO con slab de terminación SrO con una vacancia de oxígeno en la superficie. (a) MEP del oxígeno al pasar desde la primera capa ( $\text{TiO}_2$  (C1)) hasta la superficie (Sup). (b) MEP del oxígeno al pasar desde la segunda capa (SrO (C2)) hasta C1. (c) MEP de la vacancia al pasar desde la tercera capa ( $\text{TiO}_2$  (C3)) hasta C2.

El primer subcamino (Fig 3.5a) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la primera capa, de composición  $\text{TiO}_2$ , hacia la superficie, de composición SrO. La imagen de escalada es la séptima imagen (Img7) con una energía de  $-1,593$  eV. El MEP calculado presenta una energía de activación de  $0,000$  eV para

la reacción directa ((C1)  $\rightarrow$  (Sup)). Para la reacción inversa ((C1)  $\leftarrow$  (Sup)), la energía de activación es de 0,731 eV. Este resultado es de sumo interés, ya que significa que el costo energético necesario para pasar de C1 a la superficie es nulo. Sin embargo, se sabe que no es correcto este resultado, puesto que por definición, C1 debe ser un mínimo local en energía, ya que esta es una configuración estable. A pesar de eso, los resultados obtenidos son suficientes para tener un estimado del camino de reacción, asumiendo que toma un valor por encima de 0,00 eV pero por debajo de 0,3 eV (error obtenido en la fuerza: 0,3 eV/Å). El segundo subcamino (Fig. 3.5b) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la segunda capa, de composición SrO hacia C1. La imagen de escalada es la tercera imagen (Img3) con una energía de  $-1,0087$  eV. El MEP calculado muestra una energía de activación de 1,244 eV para la reacción directa ((C2)  $\rightarrow$  (C1)). Para la reacción inversa ((C2)  $\leftarrow$  (C1)), la energía de activación es de 0,357 eV. El último subcamino (Fig. 3.5c) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la tercera capa, de composición TiO<sub>2</sub> hacia C2. La imagen de escalada es la cuarta imagen (Img4) con una energía de  $-1,794$  eV. El MEP calculado muestra una energía de activación de 0,266 eV para la reacción directa ((C3)  $\rightarrow$  (C2)). Para la reacción inversa ((C3)  $\leftarrow$  (C2)), la energía de activación es de 0,708 eV.

Una vez calculados los MEPs para cada transición de capa, se unificaron los resultados, obteniendo así el MEP del camino de reacción del átomo de oxígeno al subir desde la tercera capa del slab hasta la superficie.

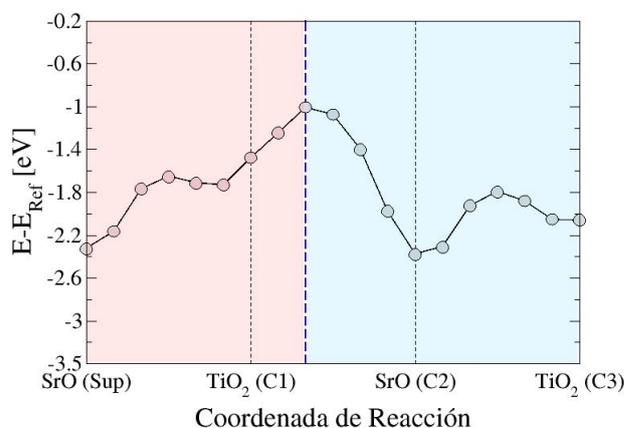


Figura 3.6: MEP de la transición completa obtenido al unificar los resultados para cada subcamino para el slab de STO de terminación SrO. El camino empieza con el átomo de oxígeno en la la tercera capa ( $\text{TiO}_2$  (C3)) y termina con la vacancia en superficie (SrO (Sup)). En rojo se muestra la zona externa y en azul la zona interna.

Los resultados obtenidos para el camino completo (Fig. 3.6) muestran que se pueden delimitar dos zonas, divididas por una barrera de energía: una zona externa (sombreado rojo) y una zona interna (sombreado azul). Para un átomo de oxígeno en esta zona externa es sencillo salir hacia la superficie, pudiendo escapar del volumen (es decir que se formen vacancias de oxígeno), ya que representa un costo de energía mínimo de alrededor de 0,00 eV si se encuentra en la primera capa y le es costoso pasar de la superficie a la primera capa, debiendo pasar una barrera de 0,731 eV. En esta zona además le es costoso energéticamente moverse hacia la zona interna, teniendo que superar una barrera de 0,357 eV. Por otro lado, en la zona interna (incluye además de capas más internas en el volumen) el costo energético para moverse a capas más profundas es menor que el necesario para pasar a la zona externa, teniendo que superar una barrera de 0,266 eV para moverse de la

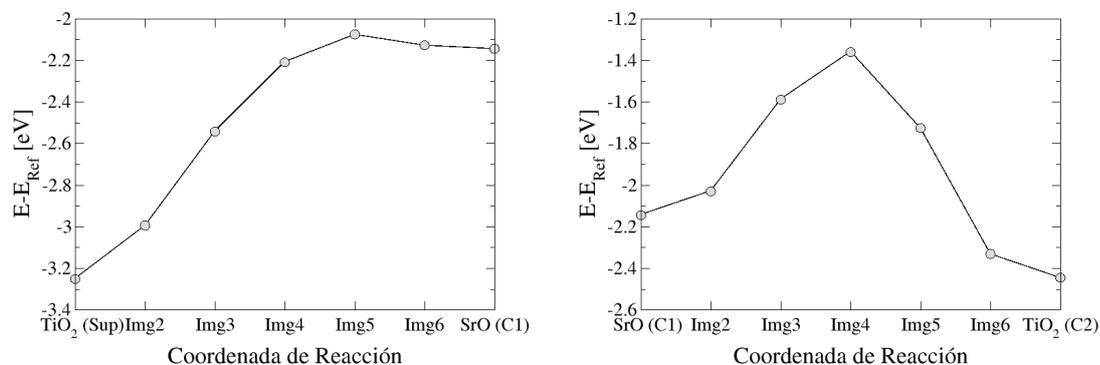
tercera a la segunda capa. Mientras, la barrera de energía que debe superar para pasar a la zona externa es de 1,244 eV.

### 3.2.2. Terminación TiO<sub>2</sub>

El camino de la átomo de oxígeno parte desde la tercera capa del slab, de composición SrO y termina en la superficie (capa cero), de composición TiO<sub>2</sub>. Igualmente que en la terminación SrO, el camino se divide por tramos formando tres subcaminos. Los MEPs obtenidos con CI-NEB mediante DFT convergieron para cada uno de los caminos de reacción, superando la tolerancia de 0,1 eV/Å. Estos resultados se muestran en el Cuadro 3.2 y los tres caminos de reacción se ilustran en la Fig. 3.7. Se aprecia el punto de silla para cada MEP, representando la barrera de energía de cada camino de reacción. La referencia de energía obtenida de la vacancia en el centro del slab es de  $E_{\text{Ref}} = -87829,187$  eV.

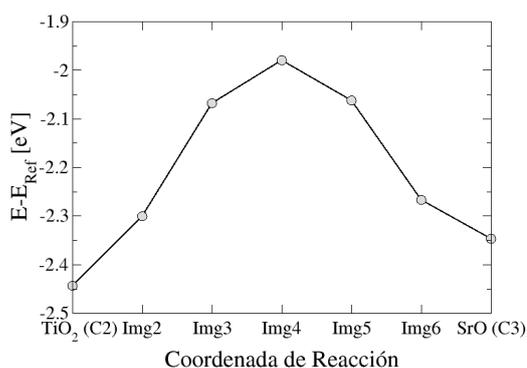
Img	C1 ⇌ Sup		C2 ⇌ C1		C3 ⇌ C2	
	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 0,068$ eV	$E_{\text{act}}^{\text{rev}} = 1,175$ eV	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 1,085$ eV	$E_{\text{act}}^{\text{inv}} = 0,785$ eV	$E_{\text{act}}^{\text{dir}} = 0,367$ eV	$E_{\text{act}}^{\text{inv}} = 0,463$ eV
	$E - E_{\text{Ref}}$ [eV]	Error [eV/Å]	$E - E_{\text{Ref}}$ [eV]	Error [eV/Å]	$E - E_{\text{Ref}}$ [eV]	Error [eV/Å]
1	-3.250	0.0402	-2.143	0.0437	-2.443	0.0239
2	-2.994	0.0472	-2.029	0.0655	-2.300	0.0690
3	-2.541	0.0759	-1.587	0.0547	-2.068	0.0922
4	-2.208	0.0561	-1.358*	0.0498	-1.979*	0.0565
5	-2.0756*	0.0512	-1.725	0.0609	-2.062	0.0680
6	-2.127	0.0277	-2.332	0.0516	-2.267	0.0922
7	-2.144	0.0145	-2.4443	0.0307	-2.347	0.0319

Cuadro 3.2: Energías de cada imagen respecto a la referencia  $E_{\text{Ref}}$  y las energías de activación para los tres subcaminos de reacción calculados con el método CI-NEB mediante DFT para superficie (001) con terminación TiO<sub>2</sub>. Los valores con (\*) representan las imágenes de escalada (CI) de cada subcamino de reacción.



(a) Longitud de camino: 5,695 bohr. Espacio entre Img.: 0,949 bohr

(b) Longitud de camino: 6,223 bohr. Espacio entre Img.: 1,037 bohr



(c) Longitud de camino: 5,669 bohr. Espacio entre Img.: 0,945 bohr

Figura 3.7: MEPs obtenidos mediante DFT para la supercelda de STO con slab de terminación TiO<sub>2</sub> con una vacancia de oxígeno en la superficie. (a) MEP del átomo oxígeno al pasar desde la primera capa (SrO (C1)) hasta la superficie del slab (TiO<sub>2</sub> (Sup)). (b) MEP del oxígeno al pasar desde la segunda capa (TiO<sub>2</sub> (C2)) hasta C1. (c) MEP del oxígeno al pasar desde la tercera capa (SrO (C3)) hasta C2.

El primer camino (Fig. 3.7a) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la primera capa de composición, SrO, hacia la superficie, de composición TiO<sub>2</sub>. La

imagen de escalada es la quinta imagen (Img5) con una energía de  $-2,0756$  eV. El MEP calculado presenta una energía de activación de  $0,068$  eV para la reacción directa ((C1)  $\rightarrow$  (Sup)). Para la reacción inversa ((C1)  $\leftarrow$  (Sup)), la energía de activación es de  $1,175$  eV. El segundo camino (Fig. 3.7b) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la segunda capa, de composición  $\text{TiO}_2$ , hasta C1. La imagen de escalada es la cuarta imagen (Img4) con una energía de  $-1,359$  eV. El MEP calculado presenta una energía de activación de  $1,085$  eV para la reacción directa ((C2)  $\rightarrow$  (C1)). Para la reacción inversa ((C2)  $\leftarrow$  (C1)) es de  $0,785$  eV. Finalmente, el tercer camino (Fig. 3.7c) se refiere al que recorre el átomo de oxígeno desde la tercera capa de terminación SrO hasta C2. La imagen de escalada es la cuarta imagen (Img4) con una energía de  $-1,9799$  eV. El MEP calculado presenta una energía de activación de  $0,367$  eV para la reacción directa ((C3)  $\rightarrow$  (C2)). Para la reacción inversa ((C3)  $\leftarrow$  (C2)) es de  $0,463$  eV.

Una vez calculados los MEPs para cada transición de capa, se unificaron los resultados, obteniendo así el MEP del camino de reacción del átomo de oxígeno al subir desde la tercera capa del slab hasta la superficie.

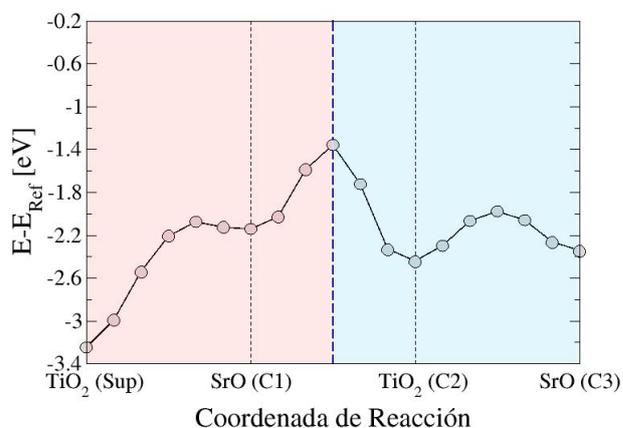


Figura 3.8: MEP total obtenido mediante DFT para el slab de STO de  $7 \times 2$  con terminación  $\text{TiO}_2$ . El camino empieza con la vacancia de oxígeno en la superficie ( $\text{TiO}_2$  (Sup)) y termina con la vacancia en la tercera capa (SrO (C3)). En rojo se muestra la zona externa en azul la zona interna.

Los resultados obtenidos para el camino completo (Fig. 3.8) muestran que existen dos zonas diferenciadas, a las cuales las divide una barrera de energía, similar a lo visto en la terminación SrO. En la zona externa se evidencia que es sencillo para un átomo de oxígeno en esta zona moverse hacia la superficie, pudiendo escapar del volumen (es decir que se formen vacancias de oxígeno), debido a que representa un costo de 0,068 eV si se encuentra en la primera capa, en comparación con el costo de 1,175 eV para moverse de la superficie a la primera capa. Mientras que, para pasar a las capas de la zona interna debe superar una barrera energética de 0,785 eV. Por otro lado, en la zona interna es evidente que moverse dentro del volumen implica un menor coste energético, de 0,463 eV para moverse de C2 a C3 y de 0,367 eV para moverse de C3 a C2. Mientras que moverse hacia la zona externa es costoso, ya que debe superar una barrera de energía de 1,085 eV.

## Capítulo 4

### Conclusiones

Los resultados obtenidos para los caminos de reacción permiten concluir que es energéticamente sencillo que una vacancia se genere en la superficie de ambas terminaciones de la superficie (001) del STO: SrO y TiO<sub>2</sub>. Al comparar el camino de reacción para las dos terminaciones de la superficie STO (001) 4.1, es evidente que la barrera de energía, relativa a su propia referencia, es mayor en el caso de la terminación TiO<sub>2</sub>. Teniendo esto a consideración y con lo antes mencionado de forma individual para cada terminación, se tiene que es menor el coste energético para un átomo en la zona externa del SrO moverse hacia la superficie, por lo que es más sencillo que se generen vacancias de oxígeno en esta terminación en comparación a lo que se evidencia de la terminación TiO<sub>2</sub>. Esto implica que la formación de vacancias y por tanto la formación de un consecuente gas de electrones bidimensional en la superficie se presenta con un menor coste en la terminación SrO que en la terminación TiO<sub>2</sub>. Esto está en correlación con lo esperado de forma

experimental [23, 14].

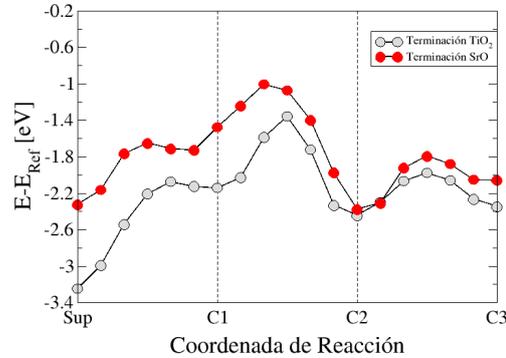


Figura 4.1: Caminos de reacción para la transición del átomo de oxígeno desde la tercera capa hasta la vacancia para las dos terminaciones de la superficie (001) STO. Los Caminos de reacción para ambas terminaciones son referidos a sus propias referencias de energía  $E_{\text{Ref}}$ .

Si bien los resultados muestran lo esperado, la comparación puede solamente ser cualitativa. Esto debido a varios factores; principalmente el hecho de que para la terminación SrO el camino de reacción no convergió, obteniendo datos que permiten estimar la forma y energética del camino, pero no representan el resultado final. Se suma además el hecho de que cada camino de reacción está referido a una energía de una vacancia en el centro del slab. Esto por si solo es problemático, puesto que es una aproximación. Para referir la energía del camino es necesario calcular las energías de cada uno de los átomos en las superceldas, lo cual puede acarrear errores mucho menos manejable. Dado que lo que interesa es la la diferencia de energías, se usa esta referencia única de una vacancia en el centro del volumen. Idealmente, la vacancia en el centro es equivalente para ambas terminaciones, pero esto solo se da si los slabs son infinitos. Para obtener una descripción más acertada de los caminos de reacción y realizar comparaciones cualitativas,

es necesario construir slabs de mayor tamaño o reproducir los cálculos en slabs simétricos.

# Bibliografía

- [1] Ponor. Principle of angle-resolved photoemission spectroscopy. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ARPES\\_analyzer\\_cross\\_section.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ARPES_analyzer_cross_section.svg). Accessed: 2022-11-14.
- [2] A Brooks Harris, Tanner Yildirim, Amnon Aharony, Ora Entin-Wohlman, and I Ya Korenblit. Hidden symmetries and their consequences in  $t_{2g}$  cubic perovskites. *Physical Review B*, 69(3):035107, 2004.
- [3] Hang Li, Walber H Brito, Eduardo B Guedes, Alla Chikina, Rasmus T Dahm, Dennis V Christensen, Shinhee Yun, Francesco M Chiabrera, Nicholas C Plumb, Ming Shi, et al. Reconstruction of low dimensional electronic states by altering the chemical arrangement at the SrTiO<sub>3</sub> surface. *arXiv preprint arXiv:2208.05246*, 2022.
- [4] Florian Ellinger, Muhammad Shafiq, Iftikhar Ahmad, Michele Reticcioli, and Cesare Franchini. Small polaron formation on the Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> (001) surface.

- [5] Harold Y Hwang, Yoh Iwasa, Masashi Kawasaki, Bernhard Keimer, Naoto Nagaosa, and Yoshinori Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature materials*, 11(2):103–113, 2012.
- [6] W Meevasana, PDC King, RH He, SK Mo, M Hashimoto, Anna Tamai, P Songsiriritthigul, Félix Baumberger, and ZX Shen. Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO<sub>3</sub> surface. *Nature materials*, 10(2):114–118, 2011.
- [7] R Herger, PR Willmott, O Bunk, CM Schlepütz, BD Patterson, B Delley, VL Shneerson, PF Lyman, and DK Saldin. Surface structure of SrTiO<sub>3</sub> (001). *Physical Review B*, 76(19):195435, 2007.
- [8] AF Santander-Syro, O Copie, T Kondo, F Fortuna, S Pailhes, R Weht, XG Qiu, F Bertran, A Nicolaou, A Taleb-Ibrahimi, et al. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO<sub>3</sub>. *Nature*, 469(7329):189–193, 2011.
- [9] TC Rödel, M Vivek, F Fortuna, P Le Fèvre, F Bertran, R Weht, J Goniakowski, M Gabay, and AF Santander-Syro. Two-dimensional electron systems in a TiO<sub>3</sub> perovskites (A= Ca, Ba, Sr): Control of orbital hybridization and energy order. *Physical Review B*, 96(4):041121, 2017.
- [10] Fatima Alarab. *Electronic Structure of SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Doped with 3d Transition Metal Elements*. PhD thesis, CY Cergy Paris Université, 2020.
- [11] Emmanouil Frantzeskakis, Tobias Chris Rödel, Franck Fortuna, and Andrés Felipe Santander-Syro. 2d surprises at the surface of 3d materials:

- Confined electron systems in transition metal oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 219:16–28, 2017.
- [12] Y Aiura, I Hase, H Bando, T Yasue, T Saitoh, and DS Dessau. Photoemission study of the metallic state of lightly electron-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Surface Science*, 515(1):61–74, 2002.
- [13] Susanne Stemmer and S James Allen. Two-dimensional electron gases at complex oxide interfaces. *Annual Review of Materials Research*, 44:151–171, 2014.
- [14] Pietro Delugas, Vincenzo Fiorentini, Alessandro Mattoni, and Alessio Filippetti. Intrinsic origin of two-dimensional electron gas at the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 91(11):115315, 2015.
- [15] Felix Trier, Paul Noël, Joo-Von Kim, Jean-Philippe Attané, Laurent Vila, and Manuel Bibes. Oxide spin-orbitronics: spin–charge interconversion and topological spin textures. *Nature Reviews Materials*, 7(4):258–274, 2022.
- [16] A Ohtomo and HY Hwang. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. *Nature*, 427(6973):423–426, 2004.
- [17] Bryce I Edmondson, Shuhaog Liu, Sirong Lu, HsinWei Wu, Agham Posadas, David J Smith, Xuan PA Gao, Alexander A Demkov, and John G Ekerdt. Effect of SrTiO<sub>3</sub> oxygen vacancies on the conductivity of LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 124(18):185303, 2018.
- [18] Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen B Cronin, and A Gomes Souza Filho. *Solid State Properties*. Springer, 2018.

- [19] PDC King, Siobhan Mckeown Walker, Anna Tamai, Alberto De La Torre, T Eknapakul, P Buaphet, S-K Mo, W Meevasana, MS Bahramy, and Félix Baumberger. Quasiparticle dynamics and spin-orbital texture of the SrTiO<sub>3</sub> two-dimensional electron gas. *Nature communications*, 5(1):1–7, 2014.
- [20] Tobias Rodel. *Two-dimensional electron systems in functional oxides studied by photoemission spectroscopy*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2016.
- [21] S McKeown Walker, Alberto De La Torre, Flavio Yair Bruno, Anna Tamai, TK Kim, M Hoesch, M Shi, MS Bahramy, PDC King, and Félix Baumberger. Control of a two-dimensional electron gas on SrTiO<sub>3</sub> (111) by atomic oxygen. *Physical review letters*, 113(17):177601, 2014.
- [22] TC Rödel, C Bareille, F Fortuna, C Baumier, F Bertran, P Le Fèvre, M Gabay, O Hijano Cubelos, MJ Rozenberg, T Maroutian, et al. Orientational tuning of the fermi sea of confined electrons at the SrTiO<sub>3</sub> (110) and (111) surfaces. *Physical Review Applied*, 1(5):051002, 2014.
- [23] Slavko N Rebec, Tao Jia, Hafiz M Sohail, Makoto Hashimoto, Donghui Lu, Zhi-Xun Shen, and Robert G Moore. Dichotomy of the photo-induced 2-dimensional electron gas on SrTiO<sub>3</sub> surface terminations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(34):16687–16691, 2019.
- [24] J Goniakowski and C Noguera. The concept of weak polarity: an application to the SrTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Surface science*, 365(2):L657–L662, 1996.
- [25] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1953.

- [26] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [27] R.M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [28] Dirk Van Der Marel, Jacobus Lodovicus Martinu van Mechelen, and II Mazin. Common fermi-liquid origin of  $t^2$  resistivity and superconductivity in n-type SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 84(20):205111, 2011.
- [29] K Van Benthem, C Elsässer, and RH French. Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory. *Journal of applied physics*, 90(12):6156–6164, 2001.
- [30] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [31] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [32] Aron J Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1):289–320, 2012.
- [33] Yongsheng Zhang. *First-principles statistical mechanics approach to step decoration at solid surfaces*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2008.
- [34] D.S. Sholl and J.A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2011.

- [35] Guo-Xu Zhang, Anthony M Reilly, Alexandre Tkatchenko, and Matthias Scheffler. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics*, 20(6):063020, 2018.
- [36] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [37] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009.
- [38] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46):465901, 2017.
- [39] Thomas Williams, Colin Kelley, Russell Lang, Dave Kotz, John Campbell, Gershon Elber, Alexander Woo, and many others. *gnuplot 5.4: An Interactive Plotting Program*. Gnuplot, example, example edition, Septiembre 2022. example.
- [40] Grace. <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.

- [41] Koichi Momma and Fujio Izumi. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, pages 1272–1276, 2011.
- [42] Anton Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17:176–179, 1999.
- [43] Mitsuaki Kawamura. Fermisurfer. [http://fermisurfer.osdn.jp/en/\\_build/html/index.html](http://fermisurfer.osdn.jp/en/_build/html/index.html), 2014.
- [44] Graeme Henkelman, Blas P Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22):9901–9904, 2000.
- [45] Hannes Jonsson, Greg Mills, and Karsten Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*. 1998.
- [46] Vilhjálmur Ásgeirsson, Benedikt Orri Birgisson, Ragnar Bjornsson, Ute Becker, Frank Neese, Christoph Riplinger, and Hannes Jónsson. Nudged elastic band method for molecular reactions using energy-weighted springs combined with eigenvector following. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(8):4929–4945, 2021.