

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Caracterización de propiedades
electrónicas en la superficie del SrTiO₃**

Valeria Bedoya Jiménez

Física

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

Licenciado en Física

18 de diciembre de 2022

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

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

Valeria Bedoya Jiménez

Nombre del Profesor, Título académico: Ernesto Medina, PhD

18 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: Valeria Bedoya Jiménez

Código: 00207054

Cédula de Identidad: 1718722919

Lugar y fecha: 18 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UNPUBLISHED DOCUMENT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

Quiero agradecer al Dr. Ruben Weht por su paciencia y guía a lo largo de este proyecto y por permitirme ser parte de su investigación. También agradezco al Dr. Ernesto Medina por su predisposición y paciencia, no solo en la supervisión de este proyecto, sino también por su tiempo durante las horas de oficina y las clases. Mis agradecimientos al Dr. Dario Niebieskikwiat y la Dra. Melissa Infusino, por permitir que forme parte de un trabajo remoto y externo a la Universidad. Por último, quiero agradecer a todos los profesores que han sido parte de mi formación académica y de quienes he aprendido mucho.

Quiero agradecer a mis padres y a mis hermanos por su apoyo incondicional, a mis amigas, por darme ánimos permanentemente y estar a mi lado en los momentos difíciles, y a mis compañeros de carrera. A David, con quien hemos crecido a la par y ha sido mi apoyo.

Resumen

Los óxidos de metales de transición han adquirido relevancia en las últimas décadas por sus propiedades de transporte. El SrTiO_3 es un material aislante que puede volverse conductor bajo ciertas circunstancias, principalmente cuando se dopa. En esta investigación se buscó caracterizar dicho estado simulando vacancias de oxígeno en diferentes capas de profundidad en una supercelda con superficies terminadas en SrO y TiO_2 a partir de cálculos de primeros principios como DFT. Para simular las superficies se utilizó el modelo de *slab* con vacío, además se implementó el método de band unfolding para ver el efecto del dopaje en las bandas de energía. Los resultados muestran un cambio en la ocupación de las bandas de energía, en la degeneración, en el nivel de Fermi y el efecto de la relajación en dichas bandas. Además, muestran la presencia de roturas e intensidades variables en las bandas que son consecuencia directa de la rotura de simetría traslacional producida por las vacancias. Ambas terminaciones presentan diferencias en la ocupación y los orbitales.

Palabras clave: *SrTiO₃, óxidos, gases de electrones, superficies*

Abstract

Transition metal oxides have gained relevance in recent decades due to their transport properties. SrTiO_3 is an insulating material that can become conductive under certain circumstances, mainly when is doped. In this investigation, we sought to characterize this state by simulating oxygen vacancies in different depth layers in a supercell with surfaces terminated in SrO and TiO_2 on the basis of first-principles calculations such as DFT. To simulate the surfaces, we used the *slab* model with vacuum, in addition, the band unfolding method was implemented to see the effect of doping on the energy bands. The results show a change in the occupation of the energy bands, in the degeneracy, in the Fermi level and the effect of relaxation in these bands. They also show the presence of breaks and variable intensities in the bands that are a direct consequence of the translational symmetry break produced by the vacancies. Both terminations present differences in occupancy and orbitals.

Keywords: *SrTiO₃, oxides, electron-gass, surfaces*

Índice general

1. Introducción	13
1.1. Motivación	13
1.1.1. Antecedentes experimentales	15
2. Métodos	23
2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	23
2.1.1. Formalismo de Hohenberg-Kohn	25
2.1.2. Construcción de superficies para cálculo DFT	30
2.1.3. Quantum Espresso	34
2.1.4. Band unfolding	35
3. Resultados	39

	8
3.1. Propiedades electrónicas del SrTiO ₃	39
3.1.1. Bandas	40
3.1.2. Densidad de estados	42
3.1.3. Superficie de Fermi	44
3.1.4. Ecuación de estado	45
3.2. Band unfolding	46
4. Conclusiones	54
Bibliografía	55

Índice de cuadros

1.1. Densidades de 2DEG alcanzadas en diferentes interfases con cada método.	19
3.1. Parámetros calculados para la ecuación de estado del SrTiO ₃	45

Índice de figuras

1.1. Imagen representativa de una interfase formada por una superficie polar y una superficie no polar. Fuente: Elaboración propia realizada en VESTA [1].	16
1.2. Esquema de un experimento de ARPES imagen extraída de la referencia [2]	20
2.1. Slab con vacío para el SrTiO ₃	31
3.1. Arriba: El orbital d_{z^2} . De izquierda a derecha en la fila del medio: Los orbitales d_{yz} y d_{xz} . Abajo de izquierda a derecha: los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$. Imagen obtenida de la referencia [3].	41

- 3.2. En la figura 3.2a se presentan las bandas del SrTiO_3 con, las bandas de conducción en colores rojo, verde y azul, correspondientes a los orbitales t_{2g} del titanio y la energía de Fermi marcada por una línea negra. Por debajo de la energía de Fermi se encuentran las bandas correspondientes a los orbitales $2p$ del oxígeno. En la figura 3.2b se presenta el efecto de acoplamiento espín-órbita en las bandas. Fuente: Elaboración propia, imágenes realizadas en Xmgrace [4]. 42
- 3.3. (Rojo) la densidad de estados del orbital $2p$ del O. (Azul) la densidad de estados del orbital $3d$ del Ti. (Negro) la densidad de estados total para el SrTiO_3 . Fuente: Elaboración propia. 43
- 3.4. Superficie de Fermi correspondiente a la banda de energía más pesada con gradiente de color para la velocidad de Fermi. Para generar ocupación en dicha banda, se calculó la energía de la celda unidad con una carga de $-0,01 C$. Fuente: Elaboración propia, imagen realizada con la ayuda de FermiSurfer [5]. 44
- 3.5. Ecuación de estado para el SrTiO_3 46
- 3.6. Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia en la superficie. 47
- 3.7. Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia en la segunda capa. 48

3.8. Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia de oxígeno en la tercera capa.	49
3.9. Bandas de energía y cargas calculadas para la terminación TiO ₂ con vacancia en la superficie	50
3.10. Bandas de energía y cargas para la terminación TiO ₂	51
3.11. Bandas de energía y cargas para la superficie TiO ₂ con vacancia en la tercera capa.	52

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

La caracterización de materiales como los óxidos de metales de transición (TMO, por sus siglas en inglés) tiene relevancia en los avances para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos y de superconductores a altas temperaturas críticas. Los TMO son caracterizados por fuertes correlaciones electrónicas que dan paso a fenómenos como: ferromagnetismo, superconductividad y otro tipo de ordenamientos de espín y de carga [6]. Los primeros materiales superconductores de altas temperaturas descubiertos fueron los cupratos y hoy en día son los óxidos que mayor temperatura crítica tienen. Las investigaciones enfocadas en cupratos demuestran que la superconductividad se puede modular con dopaje electrostático, siempre que la densidad de carga sea lo suficientemente grande [7]. Por el contrario, el SrTiO_3 presenta superconductividad incluso a muy bajas densidades de carga

[8] con valores máximos alrededor de 0.7 K cuando se dopa de Nb [9].

La magnetoresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés) es relevante por sus implicaciones en el estudio de grabación magnética, actuadores y sensores. La GMR es especialmente fuerte en óxidos del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (donde A es un catión divalente como el Sr o el Pb) [10]. El LaMnO_3 es un aislante antiferromagnético que se convierte en un conductor ferromagnético cuando se dopa con vacancias de oxígeno que dan cabida a la formación de iones Mn^{4+} (las concentraciones óptimas para obtener características ferromagnéticas son de alrededor del 33 %). Las mediciones de la resistividad, en la transición de aislante a metal, presentan un pico en la resistividad a una temperatura T_p cercana a la temperatura de transición ferromagnética T_c . Generalmente, los valores más altos de GMR se encuentran cuando las temperaturas T_c o T_p son bajas y el pico de resistividad a T_p es alto [11].

El estudio de óxidos es de interés por la generación de gases de electrones bidimensionales (2DEG, por sus siglas en inglés) en interfases y superficies. La interfase formada por LaAlO_3 y SrTiO_3 genera un 2DEG con propiedades de superconductividad y ferromagnetismo [12], mientras el SrTiO_3 por sí solo, con vacancias de oxígeno, genera un 2DEG en su superficie [13].

1.1.1. Antecedentes experimentales

Polarización y discontinuidades polares

Existen dos maneras de generar 2DEG sin la necesidad de dopantes: El primero, aprovechando la polarización espontánea de la celda unidad del material debido a propiedades de *bulk* o el segundo, generando polarización por efecto piezoeléctrico. El efecto de polarización (ya sea espontánea o por discontinuidad inducida) genera campos eléctricos internos y cargas de polarización en la heterointerfase [14, 15]. La densidad de carga se puede controlar variando el grosor del material.

La ventaja sobre el método de dopaje de modulación radica en que la carga eléctrica es inducida a nivel atómico, por lo que se puede construir dispositivos en cualquier escala. Por otro lado, genera una densidad de carga uniforme a lo largo de la celda unidad, en vez de puntos de carga acumulada cerca de los iones al usar dopantes [14]. La generación de 2DEG aparece en heteroestructuras de wurtzita, como ZnO/Mg_xZn_{1-x}O, que utilizan este mecanismo [16]. Perovskitas como BaTiO₃ y PbTiO₃, que poseen una polarización eléctrica conmutable, presentan densidades de carga del orden de 10^{14} cm^{-2} en superficies o en interfases.

Interfases formadas entre una superficie polar y una superficie no polar

Otra manera de generar 2DEG es uniendo las superficies de dos óxidos: uno con una superficie polar y otro con una superficie no polar. Un ejemplo común aparece al tomar la interfase RTiO₃ y SrTiO₃, donde R es un ion trivalente de

alguna tierra rara [14]. El primer material está formado por capas de $R^{3+}O^{2-}$ y $Ti^{3+}O_2^{4-}$ alternadas, con carga total igual a +1 y -1, respectivamente. El $SrTiO_3$ es un material no polar (las capas $Sr^{2+}O^{2-}$ y $Ti^{4+}O_2^{4-}$ son neutras). La transición abrupta entre una capa con carga +1 y una capa neutra en la interfase genera un 2DEG que compensa la carga. Por el contrario, si se elige una terminación en la interfaz con una capa con carga +1 se genera un gas de huecos (2DHG, por sus siglas en inglés).

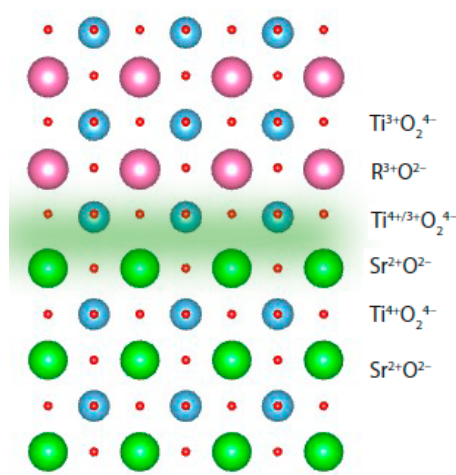


Figura 1.1: Imagen representativa de una interfase formada por una superficie polar y una superficie no polar. Fuente: Elaboración propia realizada en VESTA [1].

La densidad de carga en este 2DEG es muchísimo mayor a la densidad de carga de los otros dos métodos presentados, llegando a ser 10 veces mayor incluso que las heteroestructuras semiconductoras polares III-N [14]. La fuente de carga en este caso es la interfase misma en vez de una fuente externa. Superceldas del tipo $RTiO_3/SrTiO_3$ exhiben un aumento de densidad de carga proporcional a $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ con cada interfase añadida [17, 18]. Para la estructura $LaAlO_3/SrTiO_3$, que formalmente es equivalente a la interfase $RTiO_3/SrTiO_3$, los resultados pre-

sentan una densidad de carga mucho menor a la esperada. Las razones por las que esto ocurre se entienden escasamente y están relacionadas con algún defecto propio de la supercelda [19].

En interfaces formadas por las heteroestructuras $\text{RTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ y $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, específicamente las capas $\text{RO}-\text{TiO}_2$ y $\text{LaO}-\text{AlO}_2$, llevan consigo un momento polar no-nulo, lo cual provoca energía electrostática divergente en la superficie [20]. La inestabilidad de estas estructuras radica en que, si se toma R_1 y R_2 como las distancias entre capas, cada par de capas llevará una densidad de momento dipolar igual a $\mu = \sigma R_1$ y, a su vez, un incremento del potencial electrostático igual a $\delta V = 4\pi\sigma R_1$ por cada bicapa que se añada. El momento de dipolo total estará dado por $M = N\sigma R_1$, donde N es la cantidad de bicapas y, por ende, es proporcional al grosor de la estructura. La energía electrostática es $E = 2\pi N R_1 \sigma^2$, siendo bastante grande, incluso para películas delgadas de material.

Los diferentes caminos para solucionar la “catástrofe polar” a partir de la naturaleza del óxido de la superficie expuesta y la influencia en alteraciones al 2DEG debido a dichos métodos se siguen estudiando ampliamente [21, 22, 23].

Superficies de óxidos

Como se mencionó antes, el SrTiO_3 presenta 2DEG en su superficie debido a vacancias de oxígeno. Dichos gases de electrones presentan varias propiedades como transición aislante-metal, superconductividad o magnetismo. Los 2DEG generados en terminaciones (110) y (111) del SrTiO_3 son sensibles a la dirección cristalográfica

[24]. Recientes estudios también reportan efecto Kondo a presiones altas [25] en la terminación (001). Dentro de los métodos experimentales para generar vacancias en la superficie se utiliza exposición de rayos UV [26] y, recientemente, se ha utilizado plasma H_2 de baja energía para generar 2DEG con movilidades de $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ [25]. En esta investigación se estudia el efecto de producir vacancias sacando oxígenos del material, pues, generalmente, para simular las vacancias se trabaja con modelos.

También se ha estudiado la presencia 2DEG en la superficie del TiO_2 en su forma de anatase, producto de vacancias de oxígeno. A una temperatura aproximada de 60 K, los electrones de la banda de conducción se comportan como electrones en un metal [27]. Por debajo de esta temperatura la resistividad aumenta, indicando la presencia de polarones dado la fuerte interacción entre los electrones y la red.

El $KTaO_3$ es un material aislante cuya estructura de bandas es similar a la del $SrTiO_3$, pero con un efecto de acoplamiento espín-órbita mucho mayor. La presencia de 2DEG en la superficie de este óxido se diferencia en que las simetrías de los orbitales de las subbandas se reconstruyen y las masas efectivas se renormalizan debido a que la energía de Fermi y la separación de subbandas en el gas de electrones es comparable a la magnitud de la interacción espín-órbita [28].

Dopaje de modulación

Otro método para generar 2DEG es el método de dopaje de modulación que separa los electrones de conducción de un ion dopante en la superficie de un material

[29]. Dicha separación se logra juntando el material con un *gap* ancho (*wider-band-gap*) y un semiconductor con *gap* estrecho (*narrow-band-gap*). Esta configuración logra que los electrones se transfieran al semiconductor mientras que se mantienen atraídos a los iones donantes, generando así un gas de electrones bidimensional en la interfase.

Los modelos teóricos con interfases SrTiO₃ y SrZnO₃, dopados con La o Nb, predicen la creación de 2DEG confinados.[30]. Investigaciones experimentales más recientes, con el uso de oscilaciones de Shubnikov-de Haas, confirmaron la existencia de 2DEG en la interfase Sr(Zn, Ti)O₃/SrTiO₃ con dopaje de La [31].

El dopaje de modulación tiene como ventaja que permite controlar la densidad de electrones variando el desplazamiento de las bandas y el dopaje, además de que hace posible generar 2DEG en cualquier orientación de las superficies [14].

Método	Densidad de 2DEG [cm^{-2}]
Dopaje de modulación	$3,1 \times 10^{11}$
Polarización/Discontinuidades Polares	5×10^{13}
Interfase sup. no polar/sup. polar	3×10^{14}

Cuadro 1.1: Densidades de 2DEG alcanzadas en diferentes interfases con cada método.

ARPES

Para caracterizar experimentalmente los 2DEG producidos en el SrTiO₃ y otras superficies, se ha llevado a cabo el estudio de bandas de energía observadas a partir de la espectroscopia de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES, por sus siglas en

inglés), en distintas terminaciones de superficies y con dopajes diferentes [32, 33]. Esta es la única manera experimental de medir bandas que existe hasta la fecha de esta investigación.

ARPES consiste en un haz de luz, lo más monocromático posible, que incide con energía $h\nu$ que excita los electrones de una muestra. Algunos de estos electrones son arrancados y entran en el analizador, donde se aproxima su momento y energía, medidas de las cuales se puede extraer información sobre las bandas y las interacciones. Este proceso se debe llevar en un vacío ultraalto (por debajo de 10^{-10} Torr) para evitar cualquier tipo de contaminación en la muestra, que pueda influir en el camino libre medio de los electrones.

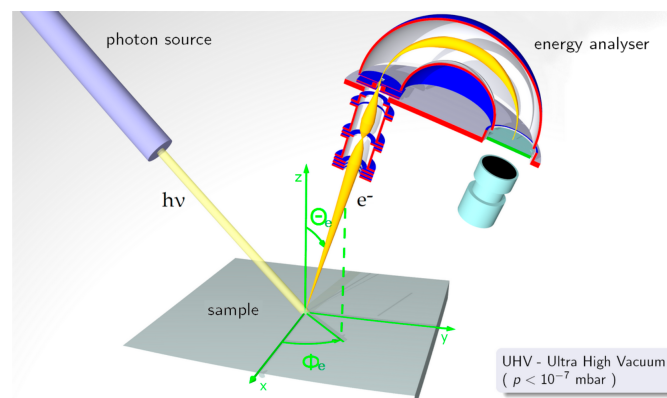


Figura 1.2: Esquema de un experimento de ARPES imagen extraída de la referencia [2]

El proceso de excitación de un electrón por un fotón y la propagación en el vacío es bastante complejo y requiere varias aproximaciones y asunciones. El modelo de tres pasos viene dado por los siguientes procesos que se consideran independientes entre sí:

1. Excitación óptica del estado inicial del electrón a un estado final dentro del sólido.
2. La propagación del electrón del sólido a la superficie.
3. El cruce del electrón de la superficie al vacío superando una barrera de potencial.

Asumiendo que se detecta un electrón con energía E_{kin} desde un ángulo de emisión θ_e , con una energía de enlace E_{bind} por un fotón con una energía $h\nu$, se tiene:

$$E_{kin} = h\nu - |E_{bind}| - \Phi, \quad (1.1)$$

$$k_{\parallel}^{out} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin(\theta_e), \quad (1.2)$$

$$k_{\perp}^{out} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \cos(\theta_e), \quad (1.3)$$

donde Φ es la función trabajo y m_e la masa del electrón. Dado que el proceso de fotoemisión es invariante frente a traslaciones paralelas a la superficie, la proyección del momento del electrón en este plano se conserva. Si se desprecia el momento del fotón, que es bastante pequeño en comparación al momento del electrón, se obtiene que dicho momento es igual dentro y fuera de la muestra: $k_{\parallel} = k_{\parallel}^{in} = k_{\parallel}^{out}$.

Se asume que la energía del estado final del electrón E_f en la muestra será la de un electrón libre:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 - |E_0|, \quad (1.4)$$

con $k^2 = k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2$ y donde E_0 es la energía mínima de la última banda ocupada.

Dado que $E_f = E_{kin} + \Phi$, se puede calcular el momento perpendicular en la muestra:

$$k_{\perp}^{in} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E_{kin} + \Phi + |E_0|) - k_{\parallel}^2}, \quad (1.5)$$

$$= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E_{kin} \cos^2(\theta_e) + V_0)}, \quad (1.6)$$

donde $V_0 = \Phi + |E_0|$ es el potencial interno. Al utilizar la aproximación de electrón libre para el estado final, el mismo pasa a través de la superficie y se comporta como si penetrara un potencial V_0 de tipo escalón.

La intensidad total medida depende de cada uno de los tres pasos. La fotocorriente de un sólido se puede escribir como:

$$I(E, h\nu) \propto |M_{fi}|^2 A(\mathbf{k}, E) f(E, T), \quad (1.7)$$

donde $|M_{fi}|^2$ es la matriz de elementos que describe la transición óptica del fotoelectrón, $A(\mathbf{k}, E)$ es la función espectral y $f(E, T)$ es la distribución de Fermi-Dirac. En la ecuación 1.7 los efectos multielectrónicos están contenidos en la función espectral $A(\mathbf{k}, E)$ que corresponde al solapamiento de las funciones de onda de los electrones en el sistema y está separada de la excitación del electrón que sale como partícula independiente y que es descrita por la matriz de elementos $|M_{fi}|^2$.

Los resultados experimentales de dichas investigaciones servirán para contrastar los resultados teóricos de la presente investigación.

Capítulo 2

Métodos

2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una herramienta estándar ampliamente usada en el cálculo de estructura de bandas en materia condensada. La DFT fue desarrollada originalmente por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi en 1927. Aunque su aproximación no es exacta respecto a los cálculos que se utilizan hoy en día, permite ilustrar de manera clara cómo funciona la DFT. El problema de varios cuerpos aproxima la energía cinética a un funcional de la densidad explícita para electrones que no interactúan en un potencial homogéneo y donde la densidad local es la misma en cualquier punto. En 1930, Dirac introdujo un término de interacción de intercambio magnético a la formulación de

Thomas y Fermi:

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{(5/3)} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \\ + C_2 \int d^3r n(\mathbf{r})^{(4/3)} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.1)$$

donde el primer término corresponde a la aproximación local de la energía cinética con $C_1 = \frac{3}{10}(2\pi^2)^{(2/3)}$, el segundo término es la interacción con el potencial externo V_{ext} , el tercer término corresponde al intercambio local introducido por Dirac con $C_2 = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ y el último término corresponde a la energía electrostática de Hartree.

La densidad del estado base puede encontrarse minimizando el funcional $E[n]$ con la siguiente ligadura:

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (2.2)$$

El atractivo de la DFT es que parte de una sola ecuación y una sola variable en la densidad, lo cual permite su convergencia fácilmente, en lugar de la ecuación de Schrödinger para N electrones con 3N grados de libertad. La aproximación de Thomas-Fermi se ha utilizado para calcular las ecuaciones de estado de elementos químicos; sin embargo, debido a que parte de aproximaciones que ignoran cuestiones físicas y químicas esenciales, falla al momento de describir electrones en la materia.

2.1.1. Formalismo de Hohenberg-Kohn

La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ constituye el parámetro principal de la DFT y su rol se entiende a partir de los teoremas de Hohenberg-Kohn:

Teorema 1: Si un sistema de partículas que interactúan entre sí está inmerso en un potencial externo V_{ext} , este potencial es determinado únicamente por la densidad del estado base n_0 .

Teorema 2: Sea $E[n]$ el funcional de la energía relativa a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ para algún V_{ext} , entonces su mínimo global para la densidad electrónica exacta corresponde al estado base n_0 [34].

El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema están dadas por la densidad del estado base n_0 , ya que este determina el potencial V_{ext} . El segundo teorema establece que se puede determinar la energía y la densidad exacta del estado base a partir del funcional. A partir de estas cantidades se puede escribir el Hamiltoniano que caracteriza el estado base y los estados excitados del sistema.

El funcional de Hohenberg-Kohn $E_{HK}[n]$ se escribe:

$$E_{HK} = T[n] + E_{el}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr, \quad (2.3)$$

donde, $T[n]$ es el funcional de la energía cinética, V_{ext} es el potencial que sienten los electrones, incluido el núcleo, y $E_{el}[n]$ incluye todas las interacciones electrón-electrón. El funcional Hohenberg-Kohn está definido únicamente para densidades que pueden ser generadas por algún potencial externo y las condiciones para tales

densidades no son conocidas en general. A pesar de tener la herramienta para obtener el estado electrónico, es necesario introducir el *ansatz* de Kohn-Sham, que establece que el estado base de la densidad electrónica de los sistemas pueden ser escritos a partir de un estado base auxiliar de electrones que no interactúan [35]. Las funciones de onda de un solo electrón para este sistema auxiliar está determinado por:

$$\hat{H}_{aux}^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) + V^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

$$= \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

donde σ etiqueta el espín del electrón. Las densidades electrónicas $n(\mathbf{r})$ se escriben como:

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

donde N^{σ} es el número total de electrones en cada estado σ . La energía cinética auxiliar es:

$$T_{aux} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle, \quad (2.7)$$

La interacción clásica de Coulomb para la repulsión electrón-electrón E_{CI} está dada por:

$$E_{CI}[n] = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.8)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío. Sumando estos términos, la expresión para la energía funcional de Kohn-Sham es:

$$E_{KS}[n] = T_{aux}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{CI}[n] + E_{xc}[n], \quad (2.9)$$

donde V_{ext} es el potencial externo, incluyendo la interacción con el núcleo, y E_{xc} es el funcional de energía para efectos de intercambio y de correlación. Si se considera $E_{HK}=E_{KS}$, se obtiene:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_{aux}[n] + E_{el}[n] - E_{CI}[n]. \quad (2.10)$$

El problema principal de la DFT radica en que no se conoce la forma exacta de E_{xc} . A pesar de que la DFT permite encontrar la solución exacta al problema electrónico, es práctico usar la aproximación usual para esta energía:

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}), \quad (2.11)$$

donde $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en la posición \mathbf{r} para una densidad $n(\mathbf{r})$. La minimización del funcional de energía se obtiene variando las funciones de onda ψ_i^σ y usando los multiplicadores de Lagrange ϵ_i^σ correspondientes a la ligadura de normalización $\langle \psi_i^\sigma | \psi_i^\sigma \rangle = 1$:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}} \left(E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_j^{\sigma} \left(\int d\mathbf{r} \psi_j^{\sigma*} \psi_j^{\sigma} - 1 \right) \right), \\ &= \frac{\delta T_{aux}[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}} + \frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}} + \frac{\delta E_{HT}[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}} - \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}, \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{HT}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}} - \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}, \\ &= 0. \end{aligned}$$

Por lo tanto, los electrones obedecen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + (V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{HT}(\mathbf{r}) + \epsilon_{xc}(\mathbf{r}))\psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma, \quad (2.12)$$

donde V_{ext} y ϵ_{xc} corresponden al potencial externo y a la energía de intercambio por electrón, respectivamente. El potencial de Hartree $V_{HT}(\mathbf{r})$ representa la interacción de cualquier electrón con su la nube electrónica de su alrededor y viene dado por la expresión:

$$V_{HT}[n] = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.13)$$

La ecuación (2.12) es la ecuación de Kohn-Sham y se puede reescribir de la forma

$$(H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\sigma)\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.14)$$

donde

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

con

$$V_{KS}^\sigma = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{HT}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

La ecuación (2.15) tiene la forma de la ecuación para una partícula independiente con un potencial que debe ser encontrado de manera autoconsistente con la densidad. Estas ecuaciones son independientes de cualquier aproximación del funcional E_{xc} y permite conocer el estado base de la densidad y la energía para el sistema con interacción si se conoce la forma de $E_{xc}[n]$.

Debido a que no hay una única manera de escoger el sistema auxiliar más simple, el *ansatz* de Kohn-Sham reformula el problema de múltiples cuerpos. Al asumir que el estado base para un sistema con interacciones es igual a algún sistema no interactuante, deriva en ecuaciones para partículas independientes entre sí para el sistema de no-interacciones que deben ser consideradas solubles con todos los términos de interacción incorporados en la densidad funcional de intercambio y correlación, es decir, la precisión con la que se calcula la densidad y la energía del estado base para el sistema con interacciones está condicionada por las aproximaciones para dicho funcional. Calcular el estado base a partir del *ansatz* de Kohn-Sham es el primer paso. Los fundamentos de la DFT establecen que, en principio, el estado base permite calcular el resto.

Aun con sus limitaciones, la aproximación de Kohn-Sham permite realizar cálculos útiles que son la base de predicciones *ab initio* o de primeros principios para las propiedades de la materia condensada y sistemas moleculares grandes. La aproximación para la densidad local (LDA) o las aproximaciones para gradientes generalizados (GGA) [36] describen con exactitud sistemas *wide-band* como los grupos de semiconductores IV y II-V, hibridización sp en metales como Na y Al, aislantes como el diamante, sales como NaCl y moléculas con enlaces covalentes e iónicos. Sin embargo, estas aproximaciones fallan para sistemas con fuertes efectos de correlación de electrones, como materiales planos de óxido de cobre, que son aislantes antiferromagnéticos, pero son estimados como metales por la LDA o las GGA [37].

2.1.2. Construcción de superficies para cálculo DFT

El modelo de *cluster* y el modelo de supercelda son los más usados en la simulación de superficies. El primero trata la superficie como un arreglo atómico aislado y es útil para materiales con cargas localizadas, como el caso de aislantes. Para superficies de metales con cargas deslocalizadas es preferible emplear el modelo de supercelda, incluyendo *slabs* y vacío. El *slab* en la superficie es infinito y periódico en la dirección paralela a la superficie mientras es finita en la dirección perpendicular.

Con el objetivo de lograr que la superficie modelada tenga las propiedades de una superficie real, es importante tener en cuenta dos cosas en el modelo de supercelda: primero, que la capa de vacío debe ser lo suficientemente amplia como para evitar que las superficies de *slabs* consecutivos se vean una a la otra y, segundo, el ancho del *slab* en sí mismo debe ser lo suficientemente espacioso como para evitar interacciones entre las superficies de dicho *slab*. Esto normalmente también asegura que las capas intermedias del *slab* tengan propiedades semejantes al volumen del material. Entre más grande sea el *slab* o el vacío, mayor será el costo computacional. Idealmente, cuando se simula una superficie, se busca que la carga en el vacío sea cercana a cero, por lo que esta cantidad es un buen indicador para la construcción del modelo [38].

Las posiciones de los átomos idóneamente se parecen a las posiciones en el volumen del material, por ello es conveniente usar la constante de la celda unidad. Sin embargo, al generar el *slab* la coordinación de los átomos en la superficie se reduce, por lo tanto, el espaciamiento entre dichos átomos será distinto al del

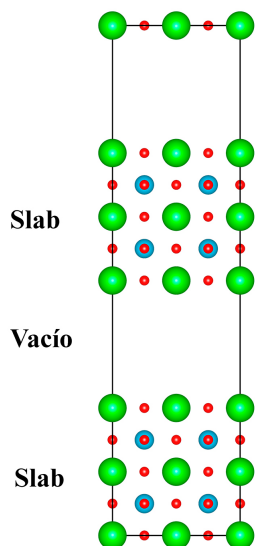


Figura 2.1: Slab con vacío para el SrTiO₃

volumen. Este fenómeno se denomina relajación de superficie y es de interés para los cálculos.

La geometría de la superficie relajada se encuentra minimizando la energía como función de las posiciones de los átomos de las primeras capas en la supercelda. El cambio de las distancias entre dichas capas viene dado por la ecuación 2.17

$$\Delta d_{ij} = 100 \times (d_{ij} - d_b)/d_b, \quad (2.17)$$

donde d_b es el espaciado entre capas en el volumen y d_{ij} es la distancia entre las capas i y j después de la relajación.

La relajación de superficie minimiza las fuerzas entre los átomos. Energéticamente, el proceso de relajación está caracterizado mediante la energía de superficie por unidad de área, γ , que denota el costo relacionado con generar la superficie.

La energía total de una superficie es

$$E = TS - pV + \mu N + \gamma A. \quad (2.18)$$

La superficie más estable se encuentra minimizando γ , por lo que este valor determina la forma del cristal en el equilibrio. Utilizando el modelo de *slab*, la energía de superficie a $T = 0$ K se puede calcular con:

$$\gamma = \frac{1}{2A} (E_{slab}^{total} - N_s E_{bulk}^{total}), \quad (2.19)$$

donde E_{slab}^{total} y E_{bulk}^{total} son la energía total del *slab* y la energía total en el volumen respectivamente, N_s es el total de átomos en el *slab* y A es el área de la superficie con un factor de $\frac{1}{2}$, ya que el *slab* tiene dos superficies.

Para la relajación de superficies, solo se considera relajación en la dirección normal a esta. Dado que el *slab* es completamente simétrico en el plano de la superficie, las componentes de la fuerza actuando en cada uno de los átomos en dichas direcciones es precisamente cero y no se mueven en el plano durante la relajación. Esto coincide con la física de una superficie real.

El modelo hasta ahora descrito elige relajar las capas superiores dejando las capas inferiores fijas, imitando las capas de un volumen. Dicho modelo se denomina *slab* asimétrico y tiene como característica principal estudiar efectos de dipolo, pues al generar una vacancia o impureza en solo una de las superficies del *slab* se genera una diferencia de carga entre la primera capa y la última. En el caso del modelo simétrico, la capa central del *slab* funciona como espejo entre la superficie inferior

y la superficie superior y permite relajar las primeras capas de arriba y las últimas de abajo, dejando fijas las del medio. Para esta investigación se toma en cuenta el modelo de *slab* simétrico para estudiar el efecto de las vacancias de oxígeno.

Para la presente investigación se modeló un *slab* con cinco celdas unidad y tres celdas unidad de vacío en el eje z . La supercelda construida es de $2 \times 2 \times 8$ celdas unidad en cada dirección. Para el cálculo de energías de dicha superficie se utilizó un conjunto de puntos k de $2 \times 2 \times 1$, tomando en cuenta que la zona de Brillouin en el espacio recíproco en z es mucho menor y, por ende, no se necesitan tantos puntos en esa dirección. El tipo de ocupación que se usó fue *smearing* gaussiano con un ancho de 0.005.

Es importante reconocer que los cálculos de DFT no necesariamente llevan a información correcta sobre las superficies cuando se considera relajación, pues muchas superficies sufren reconstrucciones en donde los átomos forman nuevos enlaces. Si se requiriese predecir los detalles de la reconstrucción de alguna superficie, se puede llevar a cabo una serie de cálculos que conectan enlaces sueltos en la superficie en varias combinaciones posibles. La estructura que tenga menor energía se podría considerar como la predicción. En este caso, no se considera este fenómeno en el SrTiO_3 ; sin embargo, se han estudiado sus posibles reconstrucciones, reportando más de 40 posibilidades para la terminación TiO_2 en la dirección (001) [39].

2.1.3. Quantum Espresso

Para el cálculo de propiedades electrónicas y modelamiento de materiales, se utiliza el programa Quantum Espresso (QE), el cual es un conjunto integrado de códigos informáticos que se basa en DFT, ondas planas y pseudopotenciales [40]. La ventaja principal de este programa es que tiene código abierto, impulsado y desarrollado por grupos colaborativos coordinados por la *Quantum Espresso Foundation*, además de ser usado ampliamente por la comunidad científica y tener a disposición una gran variedad de paquetes para cálculos en materiales. Existen otros software, aparte del QE, que realizan cálculos de estructura electrónica empleando DFT como VASP y Wien2k.

La idea de los pseudopotenciales es reemplazar un problema por otro. La aplicación primaria cambia el potencial de Coulomb de los electrones cercanos al núcleo y los efectos de acoplamiento fuerte por un potencial efectivo iónico para los electrones en la banda de valencia. Un pseudopotencial puede ser generado a partir de cálculos atómicos y ser usado posteriormente para cálculos en moléculas y sólidos, ya que las características de los electrones en las bandas de valencia no cambian. Es más, el hecho de que estos no sean únicos permite escoger múltiples formas para efectuar cálculos. QE ofrece pseudopotenciales *Norm-Conservative* (NC), *Ultrasoft* (US) y *Projector Augmented Wave* (PAW). Para los cálculos se utilizaron pseudopotenciales US escalares relativistas, que se pueden descargar desde la página del QE [41]. Para el cálculo del acoplamiento espín-órbita, específicamente se utilizó un pseudopotencial totalmente relativista para el titanio. Los funcionales empleados para los cálculos son los funcionales PBE y PBEsol [42]. Estos dos

funcionales son más exactos, comparados con los funcionales LDA, en cuanto a los volúmenes, ángulos y distancias de los sólidos, y también son útiles para sistemas magnéticos, lo cual mejora el cálculo de propiedades de equilibrio de superficies [43].

Los cálculos se realizaron en las computadoras del Departamento de Física de Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en Buenos Aires, Argentina. Dicho Centro cuenta con varios clusters de computadoras que permiten ejecutar cálculos en paralelo con un sistema de colas PBS que administra la ejecución de los trabajos. Cada nodo posee diferente cantidad de procesadores y memoria instalada. Específicamente, cuenta con 20 nodos de 48 procesadores, 7 con 40 procesadores y 25 de 8 procesadores. Para los cálculos de las propiedades del volumen del SrTiO_3 , como el arreglo de átomos es pequeño, se utilizaron los nodos de 8 procesadores, mientras que para el cálculo de propiedades de superficie, es decir, para los *slabs* se usaron los de 40 y 48.

2.1.4. Band unfolding

El estudio de estructura de bandas es uno de los análisis más aplicados en lo que respecta a cálculos de primeros principios; sin embargo, su utilidad se ve limitada cuando dicho análisis se traslada a superceldas. Cuando el tamaño de la celda aumenta, la zona de Brillouin correspondiente a esta se achica, por lo que las bandas de la primera zona de Brillouin de la celda normal (NBZ) se doblan en la primera zona de la supercelda (SBZ). Para superceldas muy grandes (de $2 \times 2 \times 3$ celdas unidad en adelante), la zona de Brillouin es tan pequeña que las bandas

resultan en líneas horizontales que no se pueden interpretar comparándolas con las bandas originales (o a espectros experimentales como ARPES), por lo que dejan de ser útiles como objetos de estudio [44].

Varios autores han desarrollado técnicas para desdoblar las bandas de la zona de Brillouin de la supercelda en la zona de Brillouin de la celda primitiva. Algunos trabajos incluyen aproximación por *tigh-binding* [45] o cálculos de primeros principios que toman como base: conjuntos de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) [46], ondas planas [47] o funciones de Wannier [44]. La mayoría de estos métodos buscan una relación directa entre las NBZ y la SBZ, expandiendo los estados de la supercelda en una base. El método usado en la presente investigación parte del código para primeros principios desarrollado por autores de la referencia [48] y basado en la teoría presentada en la referencia [49].

Los pasos básicos para el método *unfolding* consisten: primero, en considerar las bandas no solo como relaciones de dispersión, sino también como densidades de estados en la SBZ:

$$n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}), \quad (2.20)$$

donde \mathbf{K} es el vector de onda en la SBZ y $\epsilon_{\mathbf{K},i}$ es la banda de energía correspondiente al estado i -ésimo de Bloch. La normalización de $n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon)$ es tal que son densidades de estado por unidad de volumen macroscópico, lo cual facilita la comparación entre celdas simuladas de diferentes volúmenes.

El siguiente paso consiste en dividir los pesos normalizados $\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i})$ de acuerdo

con los coeficientes de Fourier de la función de onda correspondiente:

$$n(\mathbf{q}, \epsilon) = \sum_i \int_{SBZ} |\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}), \quad (2.21)$$

$$= \sum_i |\tilde{u}_{\mathbf{K}\mathbf{q},i,\mathbf{G}\mathbf{q}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K}\mathbf{q},i}), \quad (2.22)$$

donde $\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})$ es la transformada de Fourier de la función de onda de Bloch y $\tilde{u}_{\mathbf{K}\mathbf{q},i}$ su parte periódica. El vector $\mathbf{K}\mathbf{q}$ se encuentra en la SBZ; $\mathbf{G}\mathbf{q}$ es un vector de onda recíproco tal que $\mathbf{K}\mathbf{q} + \mathbf{G}\mathbf{q} = \mathbf{q}$. Un estado $\psi_{\mathbf{K},i}$ contribuye a $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ en los puntos $\mathbf{q} = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ para todo vector $G = \pi N/a$ debido al teorema de Bloch.

Cabe recalcar que $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ no es periódico en \mathbf{q} ; sin embargo, las energías en las que $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ es diferente de cero, sí son periódicas y tienen diferentes pesos en cada zona de Brillouin [50]. Dado que $|\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})|^2$ es la probabilidad de medir el momento \mathbf{q} de un electrón, $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ es la probabilidad de encontrar un electrón (o un estado vacío) en el sistema con energía ϵ y momento \mathbf{q} y puede ser directamente relacionado con resultados obtenidos con ARPES.

La dificultad principal de relacionar los resultados de ARPES con los cálculos obtenidos a partir de primeros principios, radica en que, para sistemas de superceldas y debido a que hay roturas de simetría débiles, el espectro ARPES muestra diferentes bandas en distintas zonas de Brillouin, mientras, primeros principios calculan todas las bandas en la SBZ. En este caso parece no haber relación aparente entre los resultados teóricos y los experimentales. La intensidad del espectro

ARPES es proporcional a:

$$\sum_{kj} |\mathbf{e} \cdot \langle f | \mathbf{p} | kn \rangle|^2 A_{kn, kn}(\omega), \quad (2.23)$$

donde \mathbf{e} es el vector de polarización y $|f\rangle$ es el estado final del fotoelectrón. $A_{kn, kn}$ es la función espectral [46]:

$$A_{kn, kn}(\omega) = \sum_{KJ} |\langle kn | KJ \rangle|^2 A_{KJ, KJ}(\omega), \quad (2.24)$$

donde KJ son los estados en la superceldas y kn son los estados de la celda normal. La función espectral doblada $A_{kn, kn}$ contiene toda la información del espectro al absorber el término $\langle kn | KJ \rangle$. Al introducir este elemento de matriz para los cálculos teóricos se puede hacer finalmente una comparación con el espectro ARPES.

El último paso consiste en volver a doblar los estados $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ en la zona de Brillouin replegada (RBZ)

$$n_{RBZ}(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_g n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \epsilon), \quad (2.25)$$

donde \mathbf{k} es en la RBZ y $\mathbf{g} = \pi n/a$ son sus vectores recíprocos. Dado que $\sum_{\mathbf{G}} |\tilde{u}_{\mathbf{k}, i, \mathbf{G}}|^2 = 1$ entonces $\sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{K} + \mathbf{G}, \epsilon) = n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon)$, si se repliega $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ de nuevo en la SBZ, se recuperan las bandas originales.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Propiedades electrónicas del SrTiO₃

Es posible calcular características electrónicas del material de interés estudiando la estructura de bandas, la densidad de estados y las superficies de Fermi. En esta sección se hace un pequeño recuento de cada propiedad y sus limitaciones en la caracterización de materiales. En todos los gráficos presentes en los resultados se toma la energía de Fermi en el nivel más bajo de la banda de conducción $\sim 11,78$ eV porque se estudian niveles de dopajes que lleven a la misma.

3.1.1. Bandas

Las bandas describen el rango de niveles posible que puede tener un electrón dentro de un material. La teoría de bandas ha tenido éxito en el estudio de propiedades como la resistividad eléctrica y absorción óptica de los materiales, además de caracterizar las diferencias fundamentales entre conductores, semiconductores y aislantes a partir del tamaño de los *gaps* en sus estructuras de bandas [51].

La teoría de bandas tiene ciertas limitaciones, como la aproximación a las características reales de los materiales, pues en principio, asume que los electrones se mueven en un potencial estático a lo largo de la red, ignorando interacciones electrón-fonón. A la vez, falla en la predicción de las propiedades de conducción de algunos óxidos, como es el caso de los aislantes de Mott [52].

El SrTiO₃ posee una estructura de bandas de tipo aislante con un *gap* de $\sim 3,2$ eV entre las bandas de valencia dominadas por los orbitales $2p$ del O y las bandas de conducción dominadas por los orbitales $3d$ del Ti, específicamente los orbitales t_{2g} . Esta notación en los orbitales deriva de la separación que se da en los orbitales tipo d : los e_g que tienen una energía mayor y agrupa dos orbitales d y los t_{2g} , de menor energía, que agrupa tres de los orbitales d . Esta separación solo ocurre para el caso de una estructura fina, en el caso de una celda tetragonal (como los *slabs*) los orbitales t_{2g} se dividen de nuevo. Las bandas de los orbitales e_g del Ti se encuentran a ~ 2 eV relativo a las bandas t_{2g} , por lo que no se toman en cuenta [53].

En la figura 3.2 se presentan tres bandas: Dos de mayor curvatura que caracte-

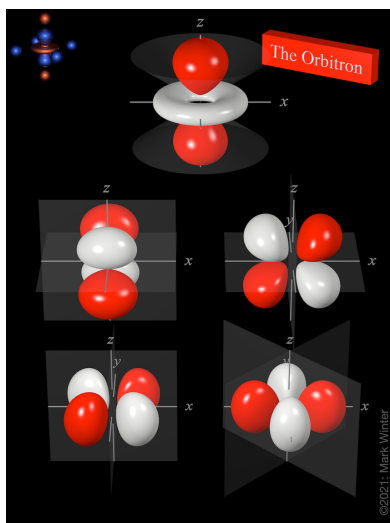
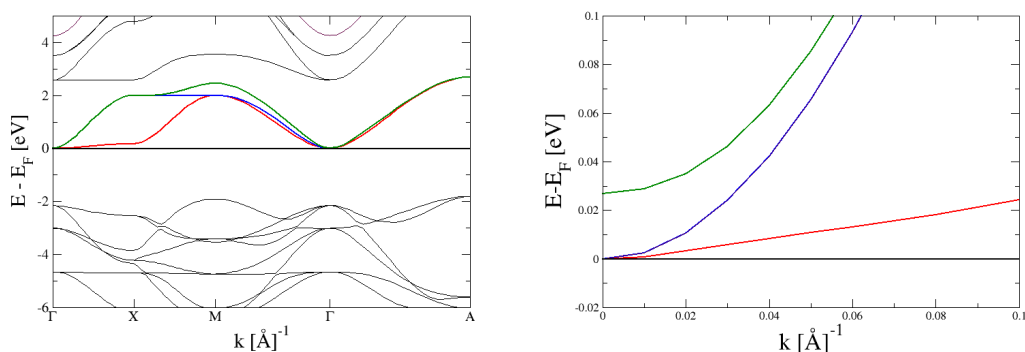


Figura 3.1: Arriba: El orbital d_{z^2} . De izquierda a derecha en la fila del medio: Los orbitales d_{yz} y d_{xz} . Abajo de izquierda a derecha: los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$. Imagen obtenida de la referencia [3].

rizan los estados livianos correspondientes a los orbitales d_{xy} y una banda de menor curvatura, caracterizada por los orbitales $d_{xz/yz}$ [54]. Dichas curvaturas de las bandas están relacionadas con el inverso de las masas efectivas de los electrones y han sido calculadas en diferentes investigaciones, tanto teóricas como experimentales [14, 55, 56].

Como se ve en la figura 3.2b, cuando se consideran efectos de acoplamiento espín-órbita (SOC, por sus siglas en inglés) y deformación tetragonal, la degeneración de las bandas en el punto $k = \Gamma$ se rompe, dejando la banda de menor energía perteneciente al orbital xy a ~ 30 meV de las bandas de los orbitales yz y xz . Dado que el efecto SOC en el SrTiO_3 es bastante pequeño en comparación a otros materiales como el KTaO_3 que tiene una separación de ~ 400 meV [57], este efecto no se toma en cuenta en los cálculos, ya que tiene relevancia únicamente para densidades de 2DEG muy bajas [53, 58].



(a) Bandas de conducción y de valencia del SrTiO₃ (b) Bandas de conducción con efecto S-O

Figura 3.2: En la figura 3.2a se presentan las bandas del SrTiO₃ con, las bandas de conducción en colores rojo, verde y azul, correspondientes a los orbitales t_{2g} del titanio y la energía de Fermi marcada por una línea negra. Por debajo de la energía de Fermi se encuentran las bandas correspondientes a los orbitales $2p$ del oxígeno. En la figura 3.2b se presenta el efecto de acoplamiento espín-órbita en las bandas. Fuente: Elaboración propia, imágenes realizadas en Xmgrace [4].

3.1.2. Densidad de estados

La cantidad de electrones en las bandas depende de la cantidad de estados accesibles en cierta energía. La estructura de bandas por sí sola establece que solo los electrones que se encuentran en la energía de Fermi (E_F) pueden pasar a la banda de conducción. Sin embargo, la cantidad de electrones cerca del nivel de Fermi depende de la densidad de estados en esa región, por lo que, tomar en cuenta esta propiedad es indispensable para la conducción de electrones.

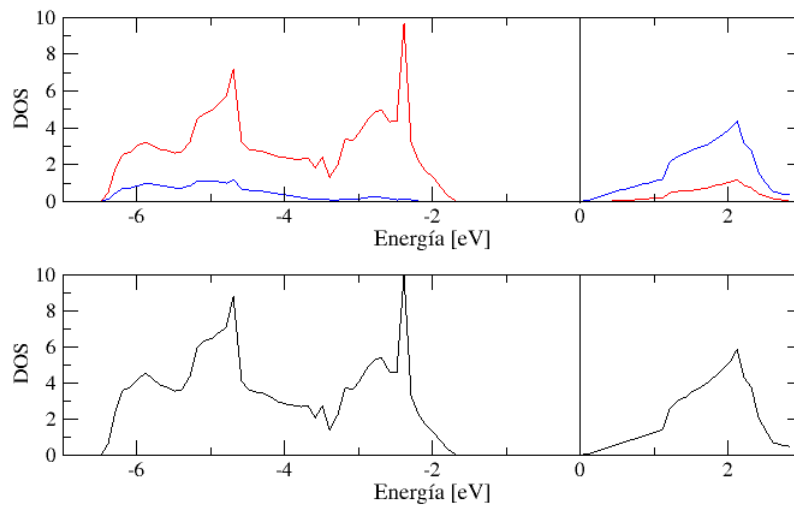


Figura 3.3: (Rojo) la densidad de estados del orbital 2p del O. (Azul) la densidad de estados del orbital 3d del Ti. (Negro) la densidad de estados total para el SrTiO₃. Fuente: Elaboración propia.

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) del SrTiO₃ tiene las características de un material aislante: Los estados por debajo de la energía de Fermi están ocupados mientras los estados por encima de esta se encuentran vacíos. En la figura 3.3, y en concordancia con la teoría de bandas, resalta que la densidad de estados total está dominada por los orbitales 2p del oxígeno por debajo de la energía de Fermi, mientras que la densidad de estados total por encima de dicha energía está dominada por los orbitales 3d del titanio.

3.1.3. Superficie de Fermi

La superficie de Fermi es la superficie en espacio recíproco de los puntos que cruzan el último nivel de energía ocupado por los electrones a temperatura cero [59]. La forma de la superficie depende de la simetría de la red y de la ocupación de las bandas. Las propiedades dinámicas de un electrón pueden estar determinadas por el lugar de la superficie de Fermi en el que se encuentra. La forma de la superficie de Fermi, respecto a la Zona de Brillouin, representa una guía de las propiedades eléctricas del material [60]. La importancia de la superficie de Fermi puede ser extendida al estudio de fenómenos como GMR y superconductividad [59].

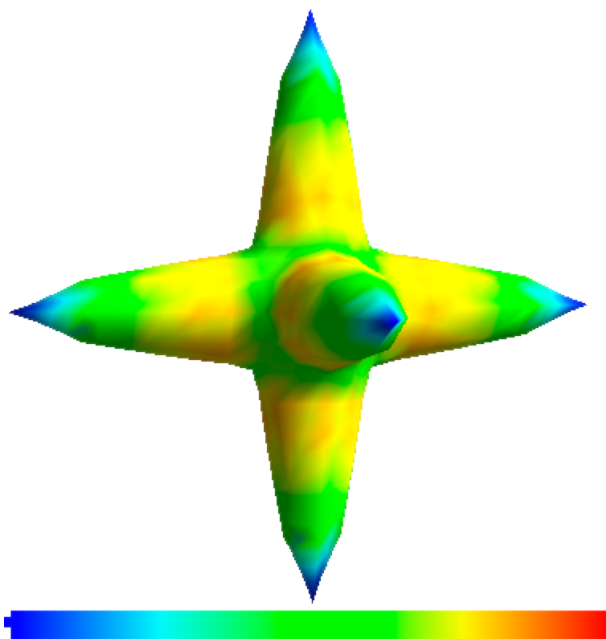


Figura 3.4: Superficie de Fermi correspondiente a la banda de energía más pesada con gradiente de color para la velocidad de Fermi. Para generar ocupación en dicha banda, se calculó la energía de la celda unidad con una carga de $-0,01 C$. Fuente: Elaboración propia, imagen realizada con la ayuda de FermiSurfer [5].

Las superficies de Fermi asociadas a las bandas de conducción del SrTiO_3 consisten en superficies casi esféricas para las bandas livianas, mientras que la banda más pesada tiene asociada elipses entrecruzadas orientadas en distintas direcciones, como se presenta en la figura 3.4.

3.1.4. Ecuación de estado

Como se explicó en la sección de métodos, la construcción de *slabs* y la generación de vacancias en la superficie, requieren de un proceso de relajación que minimice la presión dentro de la celda. Con esta finalidad se calculó el módulo de Bulk del SrTiO_3 y la ecuación de estado para el volumen del material. Para dicho cálculo, en primer lugar se hizo una relajación de la celda unidad que arrojó un parámetro de red de 3,8964 Å que corresponde al parámetro de mínima energía dentro de la celda y cuyo valor experimental es de 3,905 Å[61]. En segundo lugar, se tomaron varios parámetros de red para la celda unidad del SrTiO_3 y se calculó la energía. A partir de estos datos, utilizando la herramienta *ev.x* del QE se obtuvieron los valores para volumen, energía mínima, el módulo de bulk y la derivada del mismo.

E_{min} [Ry]	-287.49468
V [<i>u.a.</i>] ³	399.23
k_0 [GPa]	184.8
dk_0 [GPa]	4.56

Cuadro 3.1: Parámetros calculados para la ecuación de estado del SrTiO_3 .

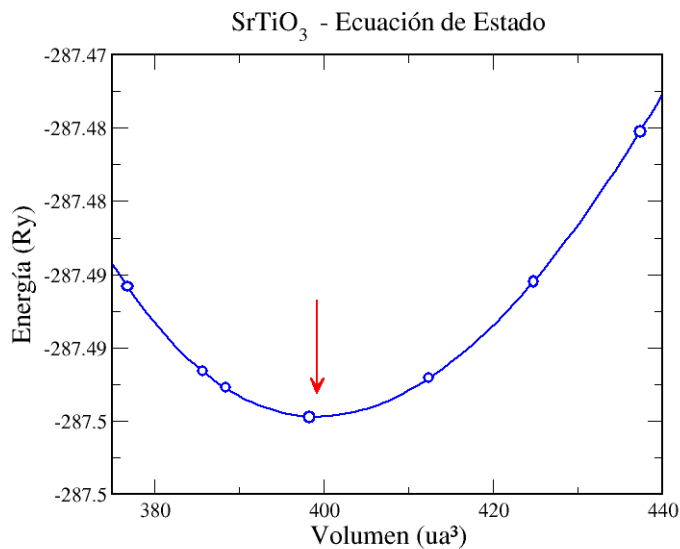


Figura 3.5: Ecuación de estado para el SrTiO₃

3.2. Band unfolding

A continuación, se presentan los resultados de las bandas calculadas en los *slabs* para las superficies terminadas en SrO y TiO₂ con vacancias de oxígeno a diferentes profundidades con respecto a las superficies. Las líneas punteadas indican las bandas calculadas en la celda unidad. También se presentan los orbitales calculados para las bandas por debajo del nivel de Fermi.

En la figura 3.6a se presentan las cargas de la banda ubicada $-0,1971 eV$ que tiene degeneración doble para la superficie terminada en SrO con una vacancia de

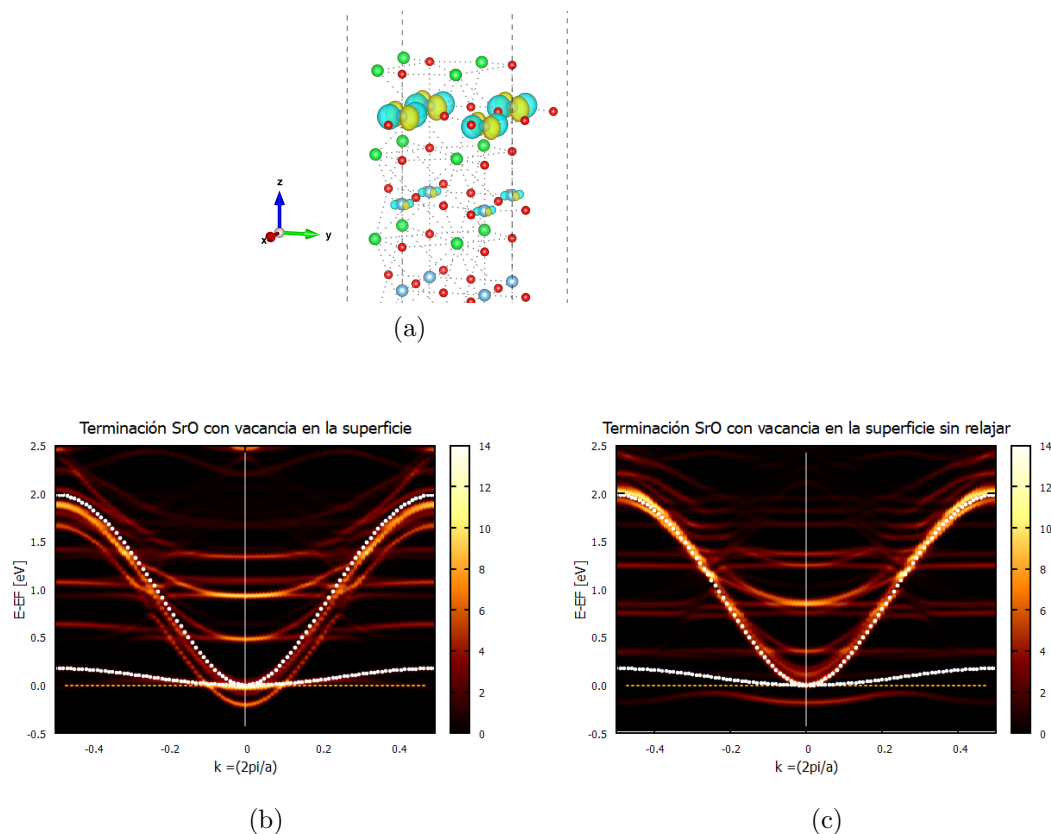


Figura 3.6: Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia en la superficie.

oxígeno en la superficie. La figura 3.6b presenta las bandas de energía calculadas con el método de band unfolding en la celda relajada y la figura 3.6c muestra las bandas calculadas con el mismo método en la celda sin relajar.

En la figura 3.7a, se presentan las cargas de la banda por debajo del nivel de Fermi, ubicada en $-0,297 eV$, y que tiene degeneración doble para la superficie terminada en SrO con una vacancia de oxígeno en la segunda capa. La figura 3.7b presenta las bandas de energía calculadas con el método de band unfolding en la celda relajada y la figura 3.6c muestra las bandas calculadas con el mismo método en la celda sin relajar.

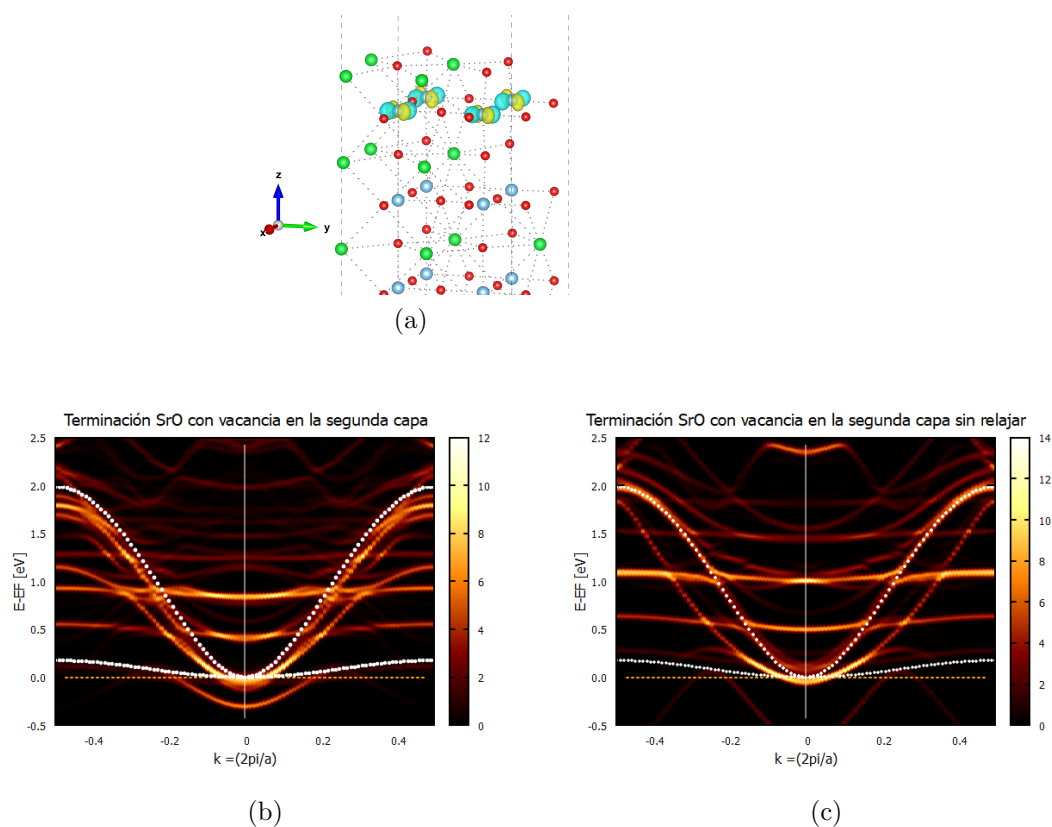


Figura 3.7: Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia en la segunda capa.

La figura 3.8a, presenta las cargas de la banda por debajo del nivel de Fermi, ubicada en $-0,44 \text{ eV}$, la cual está doblemente degenerada para la terminación SrO con vacancia de oxígeno en la tercera capa. La figura 3.8b presenta las bandas calculadas con el método de band unfolding en la celda relajada y la figura 3.8c presenta las bandas de energía calculadas con el mismo método en la celda sin relajar.

La figura 3.9a presenta las cargas de la banda ubicada en $-0,1194 \text{ eV}$, la cual tiene degeneración doble, y la figura 3.9b presenta las cargas de la banda ubicada en $-0,0813 \text{ eV}$ para la terminación TiO_2 con una vacancia de oxígeno en la superficie.

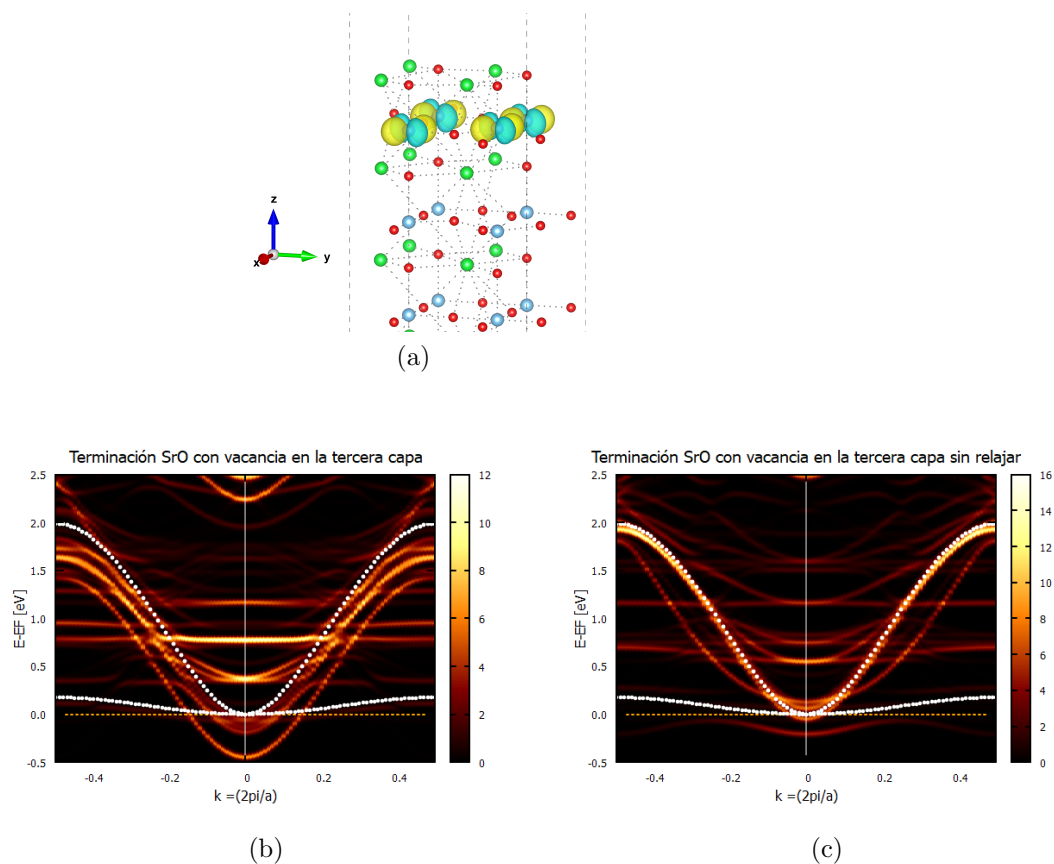


Figura 3.8: Bandas de energía y cargas para la terminación SrO con vacancia de oxígeno en la tercera capa.

La figura 3.9c muestra las bandas de energía calculadas con el método de band unfolding en la celda relajada y la figura 3.9d presenta las bandas calculadas con el mismo método en la celda sin relajar

Las figuras 3.10a, 3.10b y 3.10c presentan las cargas de las bandas ubicadas en $-0,0617 eV$, $-0,0417 eV$ y $-0,0062 eV$ debajo del nivel de Fermi para la terminación TiO_2 con una vacancia de oxígeno en la segunda capa. La figura 3.10d muestra las bandas de energía calculadas con el método de band unfolding en la celda relajada y la figura 3.10e presenta las bandas calculadas con el mismo método

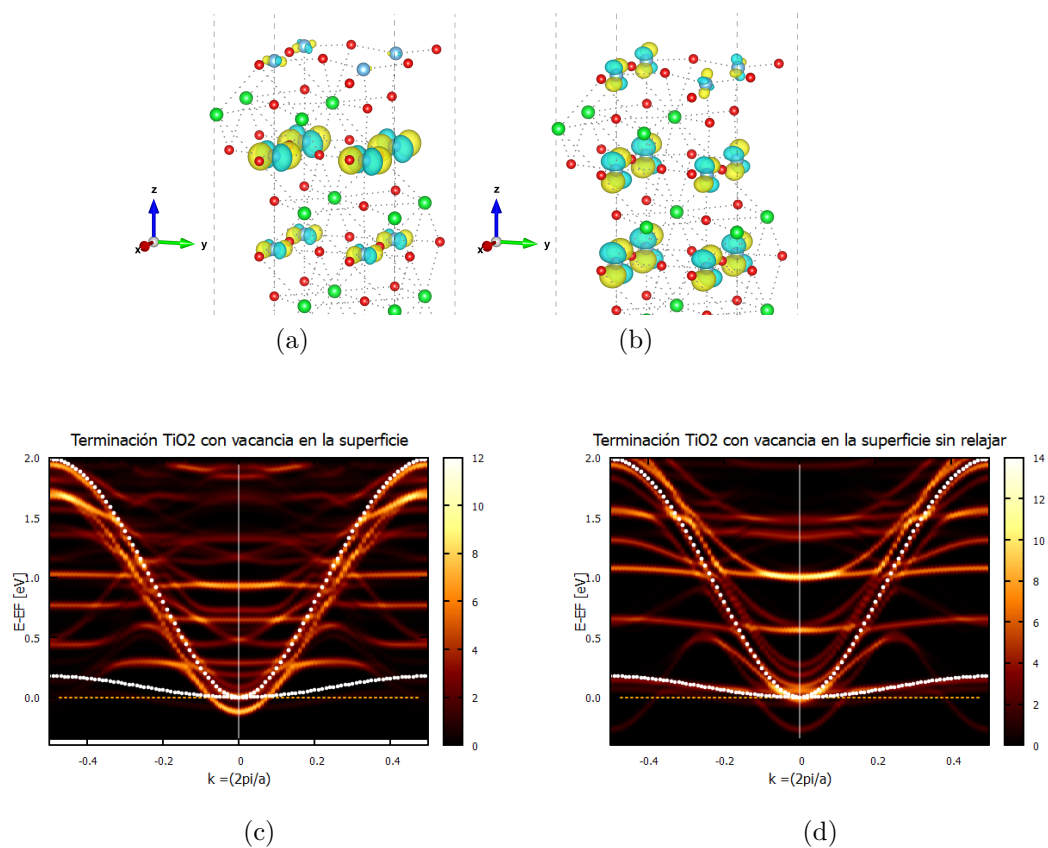


Figura 3.9: Bandas de energía y cargas calculadas para la terminación TiO₂ con vacancia en la superficie

en la celda sin relajar.

Las figuras 3.11a, 3.11b y 3.11c presentan las cargas de las bandas ubicadas en $-0,1323 \text{ eV}$, $-0,1094 \text{ eV}$ y $-0,0792 \text{ eV}$ respectivamente, para la superficie terminada en TiO₂ con vacancia de oxígeno en la tercera capa. La figura 3.11d muestra las bandas calculadas con método de band unfolding y la figura 3.11e muestra las bandas calculadas con el mismo método en la celda sin relajar.

La degeneración en el punto Γ se rompe en todos los casos para ambas termina-

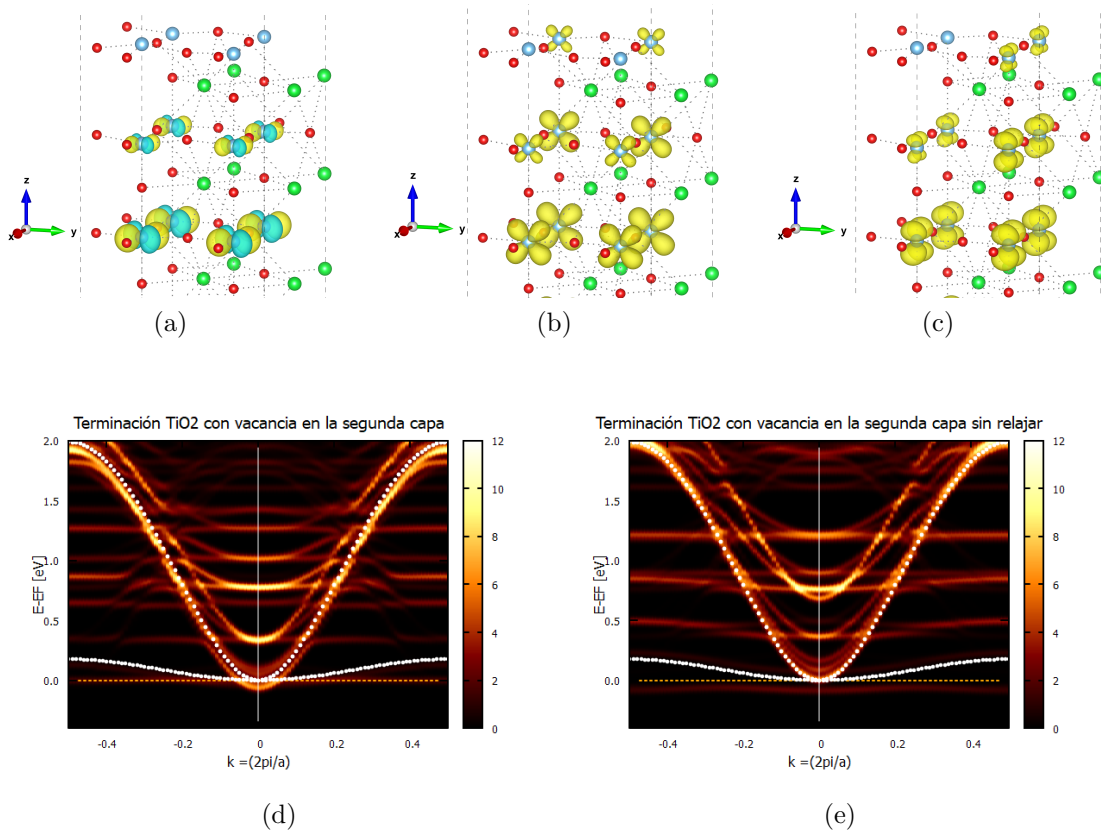


Figura 3.10: Bandas de energía y cargas para la terminación TiO₂

ciones por efecto de las vacancias. Otro cambio importante, tanto en la terminación SrO como en la terminación TiO₂, es la aparición de *shadow bands* y roturas en las bandas por efecto de las vacancias que también se presentan en otras investigaciones que han utilizado el mismo método [46]. El tamaño de las aberturas y las intensidades de las *shadow bands* están directamente relacionados con la fuerza de acoplamiento de las bandas a la simetría traslacional rota por la presencia de vacancias.

Para las vacancias a diferentes profundidades en la terminación SrO los orbitales son de tipo d_{xy} y la banda que se encuentran en el mínimo por debajo del nivel

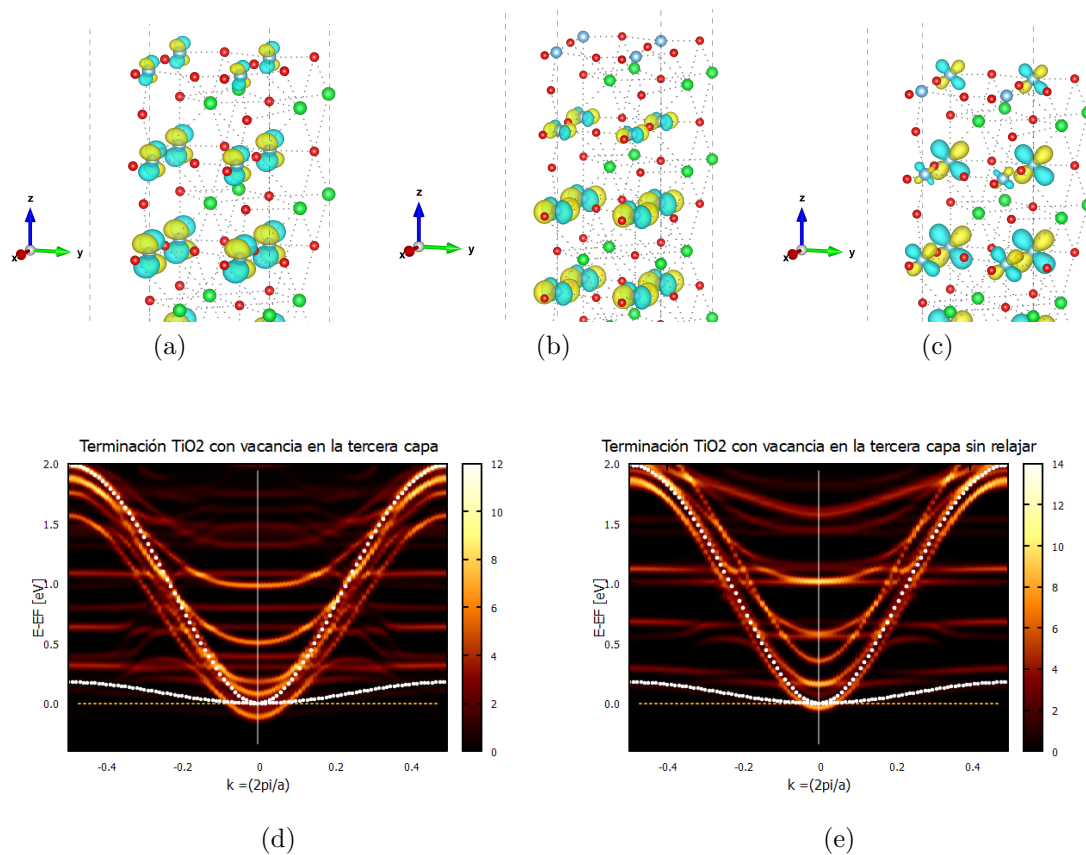


Figura 3.11: Bandas de energía y cargas para la superficie TiO₂ con vacancia en la tercera capa.

de Fermi está degenerada. Además de que las cargas pertenecen a los titanios que se encuentran por debajo de la superficie. En cada uno de los casos, la relajación tiene un efecto en la posición de la energía de Fermi, en la forma de las bandas y en la ocupación en ellas. En la celda no relajada, la banda de estados más pesados se encuentra en el mínimo por debajo de la energía de Fermi. Mientras que en la celda relajada, las bandas de estados más livianos se encuentran por debajo del nivel de Fermi y la banda pesada se encuentra en una posición similar a la banda original en el volumen y su intensidad indica poca ocupación.

En el caso de las vacancias a diferentes profundidades para la terminación TiO_2 , existe otro tipo de orbitales aparte de los d_{xy} . Para la terminación TiO_2 con vacancia en la tercera capa 3.11, la banda en el mínimo posee orbitales d_{zx} a diferencia de los otros dos casos que poseen orbitales de tipo d_{xy} . Las bandas contiguas, en energías superiores al mínimo, presentan orbitales de diferentes tipos, excepto en el primer caso 3.9, en el que hay una degeneración de la primera banda. Los orbitales d_{zx} y d_{zy} pertenecen a los titanios de la superficie, mientras que los orbitales d_{xy} pertenecen mayormente a los titanios de la capa por debajo de la superficie. Además, existen cargas de titanios de capas más profundas, algo que no ocurre para la terminación SrO. Por otro lado, las bandas apenas atraviesan la energía de Fermi en comparación con las bandas de la terminación SrO. Este fenómeno está presente en la celda relajada y mucho más acentuado en la celda sin relajar.

Como ya se mencionó antes, el fenómeno de la relajación tiene un efecto importante en las bandas de la superficie terminada en TiO_2 . En el primer caso, 3.9d, existe una banda liviana seguida de una banda pesada por debajo del nivel de Fermi. Las intensidades de ambas señalan pocas densidades de estados. La relajación cambia la cantidad de estados de la banda liviana, pero se puede ver que la banda liviana continúa por debajo del nivel de Fermi a diferencia de la terminación SrO, donde esta se traslada por encima de dicho nivel. Algo similar ocurre en los otros dos casos 3.10 y 3.11, donde existen estados de la capa pesada por debajo del nivel de Fermi, en el caso de la celda relajada. Los orbitales diferentes a los d_{xy} pueden pertenecer a esta banda pesada.

Capítulo 4

Conclusiones

La teoría de bandas tiene relevancia en el estudio y la comprensión de las propiedades de transporte eléctrico de los materiales. Con la implementación del método de *band unfolding* no solo es posible comparar las bandas de una supercelda con las bandas de la celda unidad para estudiar efectos de vacancias o impurezas, sino que también es posible comparar resultados teóricos con resultados experimentales. Esto contribuye a una mejor comprensión de dichos fenómenos.

El estudio de las bandas y las cargas en la superficie terminada en SrO posee diferencias fundamentales en comparación con los resultados obtenidos para la terminación TiO₂. La primera posee únicamente estados livianos por debajo del nivel de Fermi, dada la curvatura de las bandas, mientras que la segunda también posee estados pesados. Dichos estados pueden estar relacionados con orbitales orientados de manera específica, debido a que, para la terminación SrO solo se obtuvo orbitales del tipo d_{xy} , asociados a dichos estados ligeros, mientras que en la terminación

TiO₂ entran en juego orbitales de tipo d_{zx} y d_{zy} probablemente relacionados con los estados más pesados.

Los resultados obtenidos a partir de métodos computacionales, incluyendo DFT y *band unfolding*, para el estudio del efecto de vacancias de oxígeno en SrTiO₃ muestran similitudes con los resultados obtenidos por ARPES con este mismo material, como son el efecto en la ocupación de las bandas de conducción y las diferencias en las propiedades de las dos superficies para las dos terminaciones. Además, estos resultados también son comparables con otros trabajos teóricos realizados en otros materiales que utilizan *band unfolding* y que muestran la rotura de las bandas y las *shadow bands*, y que concuerdan con los efectos de vacancias e impurezas.

Un hecho que se debe considerar en la interpretación de los resultados, es la posibilidad de que las vacancias se “vean” debido a que no hay suficientes capas de volumen en el *slab*. Por ello será importante reproducir los cálculos con una supercelda más grande para contrastar los resultados presentados en esta investigación.

Bibliografía

- [1] Vesta. <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>. Accessed: 2022-11-14.
- [2] Ponor. Principle of angle-resolved photoemission spectroscopy. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ARPES_analyzer_cross_section.svg. Accessed: 2022-11-14.
- [3] Prof Mark J. Winter. A gallery of orbitals. *Department of Chemistry, The University of Sheffield*, 2022.
- [4] Grace. <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>. Accessed: 2022-11-14.
- [5] Mitsuaki Kawamura. Fermisurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes. *Computer Physics Communications*, 239:197–203, 2019.
- [6] JH Ngai, FJ Walker, and CH Ahn. Correlated oxide physics and electronics. *Annual Review of Materials Research*, 44:1–17, 2014.

- [7] CH Ahn, Stefano Gariglio, Patrycja Paruch, T Tybell, Louis Antognazza, and J-M Triscone. Electrostatic modulation of superconductivity in ultrathin $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ films. *Science*, 284(5417):1152–1155, 1999.
- [8] CS Koonce, Marvin L Cohen, JF Schooley, WR Hosler, and ER Pfeiffer. Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO_3 . *Physical Review*, 163(2):380, 1967.
- [9] G Binnig, A Baratoff, HE Hoenig, and JG Bednorz. Two-band superconductivity in Nb -doped SrTiO_3 . *Physical Review Letters*, 45(16):1352, 1980.
- [10] CNR Rao and AK Cheetham. Giant magnetoresistance in transition metal oxides. *Science*, 272(5260):369–370, 1996.
- [11] HY Hwang, SW Cheong, PG Radaelli, M Marezio, and B Batlogg. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 . *Physical review letters*, 75(5):914, 1995.
- [12] A Ohtomo and HY Hwang. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature*, 427(6973):423–426, 2004.
- [13] 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_3 . *Nature*, 469(7329):189–193, 2011.
- [14] Susanne Stemmer and S James Allen. Two-dimensional electron gases at complex oxide interfaces. *Annual Review of Materials Research*, 44:151–171, 2014.

- [15] James Paul Ibbetson, PT Fini, KD Ness, SP DenBaars, JS Speck, and UK Mishra. Polarization effects, surface states, and the source of electrons in algan/gan heterostructure field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 77(2):250–252, 2000.
- [16] Atsushi Tsukazaki, A Ohtomo, Tomohiro Kita, Y Ohno, Hideo Ohno, and M Kawasaki. Quantum hall effect in polar oxide heterostructures. *Science*, 315(5817):1388–1391, 2007.
- [17] Jun Sung Kim, Sung Seok A Seo, Matthew F Chisholm, RK Kremer, H-U Habermeier, Bernhard Keimer, and Ho Nyung Lee. Nonlinear hall effect and multichannel conduction in latio 3/srtio 3 superlattices. *Physical Review B*, 82(20):201407, 2010.
- [18] Pouya Moetakef, Tyler A Cain, Daniel G Ouellette, Jack Y Zhang, Dmitri O Klenov, Anderson Janotti, Chris G Van de Walle, Siddharth Rajan, S James Allen, and Susanne Stemmer. Electrostatic carrier doping of gdtio3/srtio3 interfaces. *Applied Physics Letters*, 99(23):232116, 2011.
- [19] Mark Huijben, Alexander Brinkman, Gertjan Koster, Guus Rijnders, Hans Hilgenkamp, and Dave HA Blank. Structure–property relation of srtio3/laalo3 interfaces. *Advanced Materials*, 21(17):1665–1677, 2009.
- [20] Claudine Noguera. Polar oxide surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(31):R367, 2000.
- [21] PW Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(22):4977, 1979.

- [22] NC Bristowe, PB Littlewood, and Emilio Artacho. Surface defects and conduction in polar oxide heterostructures. *Physical Review B*, 83(20):205405, 2011.
- [23] A Janotti, L Bjaalie, L Gordon, and CG Van de Walle. Controlling the density of the two-dimensional electron gas at the sr₂ti₃/la₂o₃ interface. *Physical Review B*, 86(24):241108, 2012.
- [24] 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 sr₂ti₃ (110) and (111) surfaces. *Physical Review Applied*, 1(5):051002, 2014.
- [25] Shyam Sundar Yadav, Shelender Kumar, Pankaj Kumar, and Ananth Venkatesan. Engineering surface oxygen vacancies in SrTiO_3 to form a high mobility and transparent quasi two dimensional electron system. *arXiv preprint arXiv:2207.12933*, 2022.
- [26] Siobhan McKeown Walker, Flavio Yair Bruno, Zhiming Wang, Alberto De La Torre, Sara Riccó, Anna Tamai, Timur K Kim, Moritz Hoesch, Ming Shi, Mohammad Saeed Bahramy, et al. Carrier-density control of the sr₂ti₃ (001) surface 2d electron gas studied by arpes. *Advanced Materials*, 27(26):3894–3899, 2015.
- [27] S Moser, Luca Moreschini, J Jaćimović, OS Barišić, Helmuth Berger, Arnaud Magrez, YJ Chang, KS Kim, A Bostwick, E Rotenberg, et al. Tunable polaronic conduction in anatase tio₂. *Physical review letters*, 110(19):196403, 2013.

- [28] AF Santander-Syro, C Bareille, F Fortuna, O Copie, M Gabay, F Bertran, A Taleb-Ibrahimi, P Le Fèvre, G Herranz, N Reyren, et al. Orbital symmetry reconstruction and strong mass renormalization in the two-dimensional electron gas at the surface of KtAO_3 . *Physical Review B*, 86(12):121107, 2012.
- [29] R Dingle, HL Störmer, AC Gossard, and W Wiegmann. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. *Applied Physics Letters*, 33(7):665–667, 1978.
- [30] Scott A Chambers, Mark H Engelhard, V Shutthanandan, Zihua Zhu, Timothy C Droubay, Liang Qiao, PV Sushko, Tian Feng, Hang Don Lee, Torngny Gustafsson, et al. Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) heterojunction. *Surface Science Reports*, 65(10-12):317–352, 2010.
- [31] Adam P Kajdos, Daniel G Ouellette, Tyler A Cain, and Susanne Stemmer. Two-dimensional electron gas in a modulation-doped $\text{SrTiO}_3/\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ heterostructure. *Applied Physics Letters*, 103(8):082120, 2013.
- [32] Slavko N Rebec, Tao Jia, Hafiz M Sohail, Makoto Hashimoto, Donghui Lu, Zhi-Xun Shen, and Robert G Moore. Dichotomy of the photo-induced two-dimensional electron gas on SrTiO_3 surface terminations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(34):16687–16691, 2019.
- [33] Y Aiura, I Hase, H Bando, T Yasue, T Saitoh, and DS Dessau. Photoemission study of the metallic state of lightly electron-doped SrTiO_3 . *Surface Science*, 515(1):61–74, 2002.

- [34] Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen B Cronin, and A Gomes Souza Filho. Solid state properties. *Alemania: Springer-Verlag*, 2018.
- [35] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [36] L. Rast and V.K. Tewary. 14 - nanophotonics: From quantum confinement to collective interactions in metamaterial heterostructures. In Vinod K. Tewary and Yong Zhang, editors, *Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 351–370. Woodhead Publishing, 2015.
- [37] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Reviews of modern physics*, 70(4):1039, 1998.
- [38] Yongsheng Zhang. *First-principles statistical mechanics approach to step decoration at solid surfaces*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2008.
- [39] R Herger, PR Willmott, O Bunk, CM Schlepütz, BD Patterson, B Delley, VL Shneerson, PF Lyman, and DK Saldin. Surface structure of sr ti o 3 (001). *Physical Review B*, 76(19):195435, 2007.
- [40] S Baroni and P Giannozzi. Computational spectroscopy using the quantum espresso distribution. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, volume 2009, pages MR13C–01, 2009.
- [41] Andrea Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From h to pu. *Computational Materials Science*, 95:337–350, 2014.

- [42] Aleksandr V Terentjev, Lucian A Constantin, and José María Pitarke. Dispersion-corrected pbesol exchange-correlation functional. *Physical Review B*, 98(21):214108, 2018.
- [43] 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. *Physical review letters*, 100(13):136406, 2008.
- [44] Wei Ku, Tom Berlijn, Chi-Cheng Lee, et al. Unfolding first-principles band structures. *Physical review letters*, 104(21):216401, 2010.
- [45] Timothy B Boykin and Gerhard Klimeck. Practical application of zone-folding concepts in tight-binding calculations. *Physical Review B*, 71(11):115215, 2005.
- [46] Chi-Cheng Lee, Yukiko Yamada-Takamura, and Taisuke Ozaki. Unfolding method for first-principles lcao electronic structure calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(34):345501, 2013.
- [47] Mingxing Chen and M Weinert. Layer k-projection and unfolding electronic bands at interfaces. *Physical Review B*, 98(24):245421, 2018.
- [48] Rudolf Holzer. Willkommen in der fakultät für physik der universität regensburg, Oct 2022.
- [49] Voicu Popescu and Alex Zunger. Extracting e versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities. *Physical Review B*, 85(8):085201, 2012.

- [50] Sara G Mayo, Felix Yndurain, and Jose M Soler. Band unfolding made simple. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(20):205902, 2020.
- [51] Sharon Ann Holgate. *Understanding solid state physics*. cRc Press, 2021.
- [52] Jan H de Boer and Evert JW Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, 49(4S):59, 1937.
- [53] Guru Khalsa and AH MacDonald. Theory of the srTiO₃ surface state two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 86(12):125121, 2012.
- [54] 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.
- [55] LF Mattheiss. Effect of the 110° k phase transition on the srTiO₃ conduction bands. *Physical Review B*, 6(12):4740, 1972.
- [56] Wilfried Wunderlich, Hiromichi Ohta, and Kunihito Koumoto. Enhanced effective mass in doped srTiO₃ and related perovskites. *Physica B: Condensed Matter*, 404(16):2202–2212, 2009.
- [57] Flavio Y Bruno, Siobhan McKeown Walker, Sara Riccò, Alberto De La Torre, Zhiming Wang, Anna Tamai, Timur K Kim, Moritz Hoesch, Mohammad S Bahramy, and Felix Baumberger. Band structure and spin–orbital texture of the (111)-kTaO₃ 2d electron gas. *Advanced Electronic Materials*, 5(5):1800860, 2019.

- [58] 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_3 . *Physical Review B*, 84(20):205111, 2011.
- [59] Stephen B Dugdale. Life on the edge: a beginner's guide to the fermi surface. *Physica Scripta*, 91(5):053009, 2016.
- [60] John M Ziman. Electrons in metals: A short guide to the fermi surface. *Contemporary Physics*, 4(2):81–99, 1962.
- [61] Martin Schmidbauer, Albert Kwasniewski, and Jutta Schwarzkopf. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO_3 , dysCo_3 and NdGaO_3 single crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68(1):8–14, 2012.