



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
Maestría en ciencias en ingeniería física

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MAGNÉTICAS DEL
SISTEMA CON ESTRUCTURA DOBLE PEROVSKITA $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$
MEDIANTE CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

TESIS

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
(Ingeniería Física)
Presenta:

Abdul Mauricio Reyes Úsuga

Tutores:

Doctora en ciencias
Yesenia Arredondo León

Doctor en ciencias
Oracio Navarro Chávez

Morelia, Michoacán, Agosto de 2015

Este trabajo está dedicado a:

Ana Silvia Valencia Carmona

Silvia Helena y Laura Milena Cadavid Valencia

y

Santiago

Índice general

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| Resumen | 2 |
| Introducción | 4 |
| 1. La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ | 7 |
| 1.1. Antecedentes | 7 |
| 2. Descripción de sistemas electrónicos | 10 |
| 2.1. Cálculos ab-initio | 10 |
| 2.1.1. El Hamiltoniano del sólido | 11 |
| 2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer | 12 |
| 2.1.3. Densidad como variable básica | 13 |
| 3. Teoría del funcional de densidad | 15 |
| 3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn | 16 |
| 3.2. Ansatz de Kohn-Sham | 19 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) | 20 |
| 3.3.1. Parámetros de interacción efectivos en el método LDA+U | 21 |
| 3.4. Ondas planas y pseudo-potenciales | 24 |
| 3.5. Quantum Espresso | 26 |
| 4. Resultados | 29 |
| 4.1. Magnetorresistencia colosal | 29 |
| 4.2. Pseudo-potenciales | 31 |
| 4.3. Relajación estructural | 32 |
| 4.4. Estructura electrónica | 36 |
| 4.4.1. Propiedades magnéticas | 42 |
| 4.4.2. Propiedades magnéticas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con desorden | 44 |
| 5. Conclusiones | 48 |
| Bibliografía | 50 |
| A. Magnetorresistencia Gigante | 54 |
| B. Quantum Espresso: Ejemplo Archivo de entrada | 56 |

Agradecimientos

El autor agradece a la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales y la Escuela Nacional de Estudios Superiores de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo brindado. A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por la oportunidad y el apoyo, en especial al profesor Gonzalo Viramontes Gamboa. El autor agradece además a CONACyT por el apoyo económico en estos dos años y a la Sociedad Mexicana de Física por el apoyo económico a través del Programa México Centroamérica y el Caribe, para el Avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, por el apoyo económico durante los cursos propedeúticos. A Miguel Espejel Cruz, Alfonso Ginori González por la ayuda en la configuración y adecuación del cluster y al Centro de Radioastronomía y Astrofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarnos espacios de trabajo. Este trabajo fue financiado en parte por el proyecto PAPIIT IN100313 de la UNAM.

Además el autor manifiesta su agradecimiento de forma especial a la familia Navarro, por su hospitalidad, en especial al profesor Oracio Navarro y su esposa Derly Cardona.

Abstract

The introduction of spin as an extra degree in electronics has given birth to a brand new paradigm to explore potential applications based on the quantum magnetic properties of materials. Phenomena such as colossal magnetoresistance and the enormous decreasing of resistance in response to a magnetic field applied to a oxides with double perovskite structure, which has led to a systematic studies of his electric and magnetic properties. In this work we show a theoretical study of the ordered stoichiometric and non stoichiometric double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ in the range $-1 \leq x < 1/3$, and the disordered system at 25 %, to determinate changes in lattice parameters, volume, electric and magnetic properties. We built crystalline double perovskite structures of 20, 40 and 80 atoms, using the Generalized Gradient Approximation (GGA)+U with relativistic scalar pseudopotentials Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) into the Density Functional Theory (DFT). To carry out the work mentioned above we used the Quantum Espresso codes. By relaxaction structure of supercells, we obtained the lattice parameters and volume. Besides we done a Density of States (DOS) calculations to describe the electronic and magnetic properties of each composition system. Our results are in accordance with previous half-metallic calculations and is sensitive to a variations of the composition and anti-site (AS) deffects in the ground state.

Keywords: Colossal magnetoresistance, double perovskite, Generalized Gradient Approximation, Density Functional Theory, supercells, density of states, half-metallic.

Resumen

La introducción del espín como un grado de libertad adicional en la electrónica ha dado paso a la observación de fenómenos interesantes y al surgimiento de nuevos materiales, con potenciales aplicaciones que se han comenzado a explorar basados en sus propiedades cuántico-magnéticas. Ejemplo de lo anterior son el fenómeno de magnetorresistencia colosal y el enorme decrecimiento de la resistencia en respuesta a campos magnéticos en óxidos con estructura doble perovskita, lo cual ha dado paso a una serie de estudios sistemáticos de sus propiedades eléctricas y magnéticas. En el trabajo que aquí se presenta, se estudia teóricamente la estructura ordenada de la doble perovskita en los intervalos estequiométrico y no-estequiométrico del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo $-1 \leq x < 1/3$ y del sistema desordenado al 12.5% y 25%, para determinar los cambios en los parámetros de red, de volumen y de propiedades electrónicas y magnéticas. Para ello se contruyen estructuras cristalinas en un ordenamiento de doble perovskita de 20, 40 y 80 átomos, usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA)+U con pseudopotenciales escalares relativistas del tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Para llevar a cabo lo anterior, se hace uso de la suite de códigos Quantum Espresso. Por medio de la relajación estructural de las superceldas, se obtuvieron los parámetros de red y volumen correspondientes. Además se hizo el estudio de las densidades de estados para describir las propiedades electrónicas y magnéticas correspondientes a cada sistema. Se comprueba que el estado medio metálico es sensible a variaciones de la composición y defectos de antisitio en el estado fundamental, en acuerdo con los trabajos de *Suarez et al.* y *Topwal et al.*

Palabras clave: Magnetorresistencia colosal, doble perovskita, aproximación de gradiente generalizado, teoría del funcional de densidad, superceldas, densidad de estados, medio metal.

Introducción

Por más de 40 años, la industria de los semiconductores ha sido capaz de reducir continuamente el tamaño de los componentes electrónicos basados en chips de silicio, permitiendo el desarrollo de computadores más compactos. Pero el desarrollo basado en esta tecnología ha comenzado a frenarse, debido a que el tamaño de los componentes está siendo limitado por leyes fundamentales de la física. En la última década, la espintrónica (es decir, la electrónica basada en el espín del electrón) o magnetoelectrónica, ha comenzado a verse como la tecnología que podría revolucionar el mercado de los dispositivos electrónicos; para la cual se predicen entre otras cosas: la no volatilidad de la información almacenada, aumento en la velocidad de procesamiento de datos, alta densidad de almacenamiento y el bajo consumo de energía.

Con el propósito de explotar completamente el potencial que tiene la espintrónica, se hace necesario el estudio y desarrollo de nuevos materiales: semiconductores magnéticos y ferromagnéticos medio metálicos. Los ferromagnetos medio metálicos cumplen con todos los requerimientos de la espintrónica como resultado de su excepcional estructura electrónica; es decir, se comportan como metales con respecto a una dirección de espín electrónico y como aislantes con respecto a la otra dirección. En este sentido, se sabe que algunos compuestos como el CrO_2 , las perovskitas (manganitas) y las aleaciones de Heusler son ferromagnetos medio metálicos[1].

El objetivo principal de este trabajo se enfoca en el estudio de algunas propiedades físicas básicas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ como un potencial candidato para ser usado en espintrónica. El efecto básico de la magnetoelectrónica es la magnetorresistencia, que se define generalmente como la relación entre la resistencia del material en ausencia y en presencia

de campo magnético [2]. Un cambio muy grande en la resistencia eléctrica en respuesta a un campo magnético aplicado tiene una importante relevancia para el desarrollo de dispositivos tales como sensores o memorias, lo que significa que la búsqueda de materiales que tengan efectos de alta magnetorresistencia resulta de gran importancia para posibles aplicaciones.

El efecto de la magnetorresistencia ocurre cuando un campo magnético interactúa con el magnetismo intrínseco de los electrones que fluyen a través de un material. Se puede pensar en el magnetismo propio de los electrones, como si cada uno de ellos fuera una pequeña barra magnética (un imán) con un polo norte y uno sur. Normalmente estos imanes apuntan en cualquier dirección y no tienen efectos en el flujo de corriente; pero en un material magnético los electrones tienden a polarizarse, es decir, a alinearse en la dirección del campo aplicado. Una vez que el flujo de electrones está polarizado, éste transitará más fácilmente por un material cuyo campo es paralelo a la dirección de polarización de los electrones que a través de un material cuyo campo es antiparalelo a dicha polarización.

Típicamente las estructuras magnetorresistentes tienen una capa de material magnético que polariza la corriente y una segunda capa que tiene una magnetización controlable. La segunda capa impide o permite el flujo de corriente dependiendo de la orientación en la que apunta el campo con respecto a la primera capa.

En 1993 *von Helmut et al.* [3] y tiempo después *Jin et al.* [4] descubrieron una magnetorresistencia muy alta en un tipo de perovskitas, a la cual llamaron magnetorresistencia colosal. Usualmente la resistencia de un material ferromagnético se reduce a bajas temperaturas. Cuando el material está cerca de la temperatura de Curie su resistencia aumenta debido a la dispersión de los electrones de conducción por el desorden, ya que el momento magnético de los electrones libres comienza a orientarse al azar. Usualmente la dispersión por la fluctuación de los espines es un efecto pequeño y en metales de transición con cambios muy pequeños de la resistencia ocurren sólo cerca de la temperatura de Curie. La magnitud de la magnetorresistencia colosal observada en la perovskita no puede explicarse por medio de la dispersión de los electrones de conducción; más bien este es el resultado de una transición metal-aislante dependiente de la temperatura. Muchas manganitas que exhiben magnetorresistencia colosal pertenecen a la familia de las perovskitas. En 1998, *Kobayashi et al.* [5] reportaron magnetorresistencia colosal en materiales óxidos con ordenamiento en estructura de doble perovskita; en particular para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, donde notaron una enorme disminución de la resistencia en respuesta a la aplicación de campos magnéticos de baja intensidad,

causando una alta polarización de los espines de los portadores de carga.

En este trabajo hacemos un estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo $-1 \leq x < 1/3$ para el estado fundamental, en donde se incluyen efectos de intercambio y correlación electrónica tanto en el Fe y como en el Mo. Se sabe que aún no se ha llegado a una descripción completa del origen microscópico y el comportamiento magnético de este compuesto; cálculos previos dan cuenta de que la discrepancia entre la magnetización de saturación en muestras preparadas y la esperada de $4 \mu_B$ por fórmula, es debida a la presencia de defectos, donde un Fe y un Mo intercambian sus posiciones cristalográficas. Como se mencionó este compuesto presenta magnetorresistencia colosal y se sabe que una aplicación inmediata podría ser para incrementar de forma dramática la capacidad de almacenamiento de información en discos duros.

El trabajo que aquí se presenta se estructura de la siguiente forma: En el Capítulo 1 se hace una descripción de la importancia de este compuesto, efectos a tener en cuenta y un recuento de los estudios previos en los que estamos basados. En el Capítulo 2 se revisan los conceptos teóricos básicos que se utilizan en nuestro estudio y se introducen los fundamentos de los cálculos ab-initio. En el Capítulo 3, se describen los fundamentos de la Teoría del Funcional de Densidad, de las ondas planas y de los pseudopotenciales. En el Capítulo 4 se reportan los resultados de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $-1 \leq x < 1/3$ ordenada y desordenada con $x = 0$. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas para los sistemas analizados.

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

A continuación se presentan algunos aspectos sobre el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante y colosal, y una descripción de la estructura doble perovskita en la que está organizado el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Además se hace una descripción de los cálculos que se realizan en este trabajo, junto con los métodos y códigos que se usaron.

1.1. Antecedentes

Así como hace algunos años, cuando se descubrieron los efectos del transistor de Ge (observado en los laboratorios Bell en diciembre de 1947[6]) fueron desarrollados y puestos a disposición en 1952. Cinco años después de su descubrimiento, podríamos hablar de lo que ha venido ocurriendo con el efecto de la magnetorresistencia gigante (GMR), aplicada para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento. Los detalles acerca de la magnetorresistencia gigante se discuten en el Apéndice A.

El efecto de la magnetorresistencia gigante (GMR) fue descubierto en la década de 1980 por los científicos Peter Grünberg [7] y Albert Fert [8]. Ellos vieron cambios muy grandes en la resistencia de algunos materiales cuando eran sometidos a campos magnéticos, lo que dio paso a una explosión de investigaciones en el campo de la GMR, comparable con lo que sucedió en el campo de la superconductividad de alta temperatura en 1986. Es así como en 1993, von Helmolt et al. [3] y un tiempo después Jin et al. [4] descubrieron un efecto de magnetorresistencia mucho mayor en perovskitas que llamaron magnetorresistencia colosal (CMR). El sistema más famoso está basado en LaMnO_3 , del cual se ha creado toda

una familia de manganitas que exhiben CMR. Cuando el La se sustituye parcialmente por cationes del grupo de alcalinotérreos, el material se vuelve metálico apareciendo una gran magnetorresistencia. Sin embargo, algunos compuestos eran conocidos desde la década de los 70's [9], como el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, en los cuales se observaron propiedades metálicas y ferromagnéticas. Aunque el interés ha despertado recientemente, esta es en la naturaleza de su estructura de bandas y las propiedades de magnetorresistencia colosal que tienen.

Cálculos de estructura electrónica para el sistema ordenado $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (ver Fig. 1.1.1) en el estado fundamental han mostrado la formación de un estado medio metálico en su estructura de bandas [5], la banda de *spin up* tiene un gap de energía de 1 eV aproximadamente, la densidad de estados *spin down* es finita y continua a través del nivel de Fermi. Esto quiere decir que los electrones están completamente polarizados y los estados *spin down* son los responsables del transporte de carga. En vista de la temperatura de Curie de este compuesto (~ 420 K) y la inusual alta polarización de espín que puede mantenerse incluso cerca de la temperatura ambiente, hace de este material un potencial candidato para ser usado en dispositivos electrónicos.

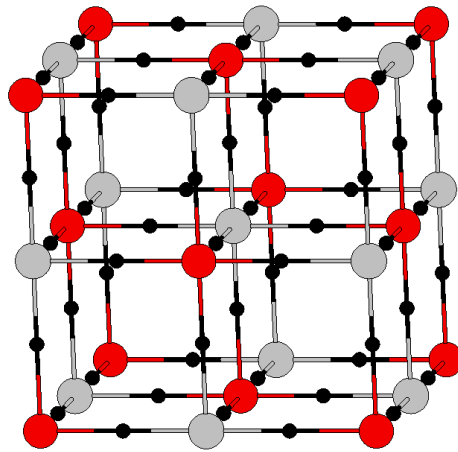


Fig. 1.1.1: Estructura ordenada de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, donde se muestra una supercelda de 4 fórmulas unitarias. Para simplificar se muestran solamente las posiciones cristalográficas con Fe (rojo), Mo (gris) y O (negro). Se pueden notar las posiciones alternadas del Fe y Mo.

Sin embargo, el estado medio metálico se pierde con facilidad y se ha convertido en uno de los problemas a resolver en este compuesto. Se sabe experimentalmente que la magnetización de saturación es más baja que el valor calculado de $4 \mu_B$ por fórmula unitaria, lo que se atribuye a defectos de antisitio en el compuesto [10], ya que no se puede tener de forma

completa el control de los procesos de desorden internos. Estos defectos se han estudiado por medio de cálculos ab initio [11] y con cálculos exactos [12], encontrando en ambos casos que la presencia de defectos de antisitio destruye el estado medio metálico del compuesto ordenado y como consecuencia se reduce la magnetización de saturación. Por otro lado *T. Saha-Dasgupta y D.D. Sarma* [11] encontraron, además que la magnetización de saturación se reduce por efectos de correlación electrónica, aunque los acoples magnéticos entre vecinos Fe–Fe y Mo–Mo sigan siendo ferromagnéticos en configuraciones con desorden y con acoplamiento antiferromagnético entre las subredes Fe y Mo.

En este sentido nos enfocaremos, dando tratamiento al problema planteado sobre las discrepancias en el valor calculado y experimental de la magnetización de saturación. De tal forma que se dará un primer tratamiento a sistemas no estequiométricos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo de $-1 \leq x < 1/3$ y un segundo tratamiento con defectos de antisitio, ambos incluyendo parámetros de intercambio y correlación electrónica, para estudiar efectos del estado medio metálico por defectos de sustitución de los sitios cristalográficos y la reducción de la magnetización de saturación en el estado fundamental. Para esto se efectuarán cálculos de primeros principios, con ayuda de la suite de códigos Quantum Espresso que se detalla en la sección 3.5, el cual permite hacer cálculos en el estado fundamental incluyendo parámetros de intercambio y correlación.

Descripción de sistemas electrónicos

En las siguientes secciones mostraremos algunas metodologías diferentes basadas en técnicas ab-initio, se puede decir que el fundamento del presente trabajo consiste exclusivamente en la aplicación de tales técnicas en sistemas con diferente composición química. Por consiguiente, una explicación de dichos métodos es necesaria y la incluimos para su buen entendimiento. Comenzaremos mostrando una breve descripción de la estructura electrónica con el propósito de mostrar el rol de los electrones en la determinación de las propiedades de la materia y el desafío que representa para la teoría de las estructuras electrónicas. Además, revisaremos definiciones y expresiones que incluyen tratamientos básicos para sistemas de muchos cuerpos con electrones interactuantes. Los diferentes aspectos presentados en este capítulo son tratados de forma completa en diferentes libros y artículos [13, 14, 15].

2.1. Cálculos ab-initio

En los cálculos ab-initio el objetivo es desarrollar un tratamiento completo mecánico-cuántico del problema de muchos cuerpos. En las siguientes secciones se describe cómo aplicando algunas consideraciones físicas, se puede llegar a una aproximación razonable del problema completo.

2.1.1. El Hamiltoniano del sólido

Una teoría exacta para un sistema de iones y electrones interactuantes es inherente a la mecánica cuántica y está basada en la solución de la Ec. de Schrödinger de muchos cuerpos

$$\mathcal{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}), \quad (2.1)$$

en la que E es la energía del sistema, $\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$ representa la función de onda de muchos cuerpos que describe el estado del sistema, $\{\mathbf{R}_I\}$ y $\{\mathbf{r}_i\}$ son las posiciones de los iones y las variables que describen los electrones, respectivamente. El Hamiltoniano del sistema \mathcal{H} contiene los operadores de energía cinética y la energía potencial debida a las interacciones entre los iones y los electrones. La energía cinética puede escribirse como

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2,$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , M_I es la masa del ión I y m_e es la masa de los electrones. Dos electrones como $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ se repelen uno a otro produciendo un término de energía potencial tal como

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

donde e es la carga electrónica. Un electrón en la posición \mathbf{r} es atraído por cada ión con carga positiva en \mathbf{R}_I , produciendo un término de energía potencial como

$$-\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|},$$

siendo Z_I la carga de valencia de este ión (núcleo más electrones internos). El potencial externo total experimentado por un electrón debido a la presencia de los iones es

$$V_{\text{ión}}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}. \quad (2.2)$$

Dos iones en las posiciones $\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J$ también se repelen uno a otro dando lugar a un término de energía potencial como

$$\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

El Hamiltoniano del cristal, que en principio contiene todo el sistema de muchos cuerpos se puede escribir como:

$$\mathcal{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.3)$$

Frecuentemente, la primera aproximación que se acostumbra para resolver este Hamiltoniano es la aproximación adiabática o de *Born-Oppenheimer* [13], la cual simplifica de manera considerable el problema y de la cual pasamos a dar una breve descripción.

2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Típicamente, podemos pensar que los iones se mueven lentamente en el espacio y los electrones responden instantáneamente cuando ellos se mueven, tal que Ψ (Ec. 2.3) depende explícitamente sólo de los grados de libertad electrónicos, lo que se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer. Esto es válido sobre la base de la diferencia existente entre la masa de los iones y los electrones (tres a cinco órdenes de magnitud), que hace que los primeros se comporten como partículas clásicas. La única excepción a esto, está en los elementos más ligeros (especialmente el hidrógeno), donde los iones son tratados como partículas mecánico-cuánticas. Podemos entonces omitir el término mecánico-cuántico para la energía cinética de los iones y tomarla en cuenta como una contribución clásica. Si los iones están en reposo, el Hamiltoniano del sistema se convierte en

$$\mathcal{H}_{BO}(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.4)$$

Dentro de este marco la Ec. de Schrödinger puede reescribirse como

$$\left(- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + E_0(\mathbf{r}) \right) \Phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Phi(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

donde $E_0(\mathbf{r})$ es la energía de enlace del sistema, a la cual se refiere frecuentemente como

superficie de energía de Born-Oppenheimer. Las constantes ε_i son los multiplicadores de Lagrange introducidos para tener en cuenta la normalización de los estados atómicos $\Phi(\mathbf{r})$ por partícula simple. En la práctica $E_0(\mathbf{r})$ es la energía del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en movimiento, en el campo de núcleos fijos que obedecen la Ec. de Schrödinger (Ec. 2.1.)

El Hamiltoniano de Born-Oppenheimer \mathcal{H}_{BO} (Ec. 2.4) es un arreglo más simple del Hamiltoniano \mathcal{H} (Ec. 2.3), debido a que ahora la parte electrónica está desacoplada del resto y puede ser resuelta independientemente, usando el conjunto de posiciones \mathbf{R} sólo como parámetros.

2.1.3. Densidad como variable básica

En la aproximación de Born-Oppenheimer, las coordenadas nucleares actúan como parámetros en el Hamiltoniano electrónico $\mathcal{H}_{BO}(\mathbf{r})$, cuya energía del estado fundamental se encuentra minimizando iterativamente su valor esperado con respecto a la densidad electrónica. Para ver esto, consideremos la energía $E_0(\mathbf{r})$ que aparece en la Ec. de Schrödinger del núcleo (Ec. 2.5) y tendremos entonces:

$$E_0(\mathbf{r}) = \langle \varphi_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}) | H_{BO}(\mathbf{r}) | \varphi_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rangle, \quad (2.6)$$

donde $\varphi_0(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ es la función de onda del estado fundamental electrónico del Hamiltoniano de Born-Oppenheimer, $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i\}$ el conjunto de todas las coordenadas electrónicas y $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_i\}$ de las nucleares. Este Hamiltoniano depende de \mathbf{R} por la interacción electrón-núcleo que acopla los grados de libertad electrónicos sólo a través de la densidad de carga electrónica. De tal forma que esta expresión puede escribirse como:

$$E_0(\mathbf{r}) = \underbrace{\int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \overbrace{\left(\sum_{I,J} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|} \right)}^{V_{\text{ión}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}_{\text{interacción electrón-núcleo}} - \underbrace{\left(\frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{\mathbf{R}_{IJ}} \right)}_{\text{parte nuclear completa}} + \underbrace{E_{ee}(n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}))}_{\text{interacción electrón-electrón}}, \quad (2.7)$$

donde $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es la densidad de carga electrónica en el estado fundamental correspondiente a la configuración nuclear \mathbf{R} y la parte nuclear completa es sólo un número que puede calcularse de forma exacta para cada una de esas configuraciones. En el término E_{ee} se ha incluido

la interacción electrón-electrón, que quiere decir: el término de Hartree más intercambio y correlación. Se asume aquí que el último término puede escribirse como una función bien definida de la densidad de carga $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$.

De acuerdo a la discusión precedente, el cálculo de la energía del estado fundamental de Born-Oppenheimer y, como veremos más adelante, también el cálculo de las derivadas de la superficie de energía con respecto a las coordenadas nucleares, requiere conocer solamente *la distribución de la densidad de carga electrónica*. Este hecho no es otra cosa que un caso especial de una propiedad mucho más general del sistema de electrones interactuantes, conocida como el *Teorema de Hohenberg y Kohn (1964)* [13].

Teoría del funcional de densidad

Las ideas fundamentales de la Teoría del Funcional de Densidad están contenidas en los dos trabajos originales de Hohenberg, Kohn y Sham [16, 17], a los cuales se refiere habitualmente como el Teorema de Hohenberg-Kohn-Sham. Esta teoría ha tenido un gran impacto en cálculos reales de las propiedades de moléculas y sólidos y su aplicación en diferentes problemas sigue en expansión. Una manera de dar cuenta de su importancia y éxito es que su principal promotor, W. Kohn (físico teórico), ganó el premio nobel de química en 1998 junto a J. A. Pople (químico computacional).

La idea fundamental de la Teoría del Funcional Densidad es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas puede ser vista como un funcional de la densidad electrónica en el estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, la cual es una función escalar de la posición que, en principio, determina toda la información de la función de onda de muchos cuerpos para el estado fundamental y todos los estados excitados. Las pruebas existentes de tales funcionales fueron dados, como se mencionó en el capítulo anterior, en los trabajos originales de Hohenberg, Kohn, Sham [16, 17], además Mermin [18]; sin embargo es fácil entender el porqué no han dado una guía de cómo construir tales funcionales y no se conocen funcionales exactos más allá de sistemas con más de un electrón. En las siguientes secciones de este capítulo trataremos de profundizar en los detalles y motivaciones de esta técnica.

3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT por sus siglas en inglés) carecería de interés práctico en estos días si no fuera por el *ansatz* propuesto por Kohn y Sham [17], que ha dado una forma por medio de la cual se pueden usar funcionales aproximados del estado fundamental para sistemas reales de muchos electrones. El *ansatz* de Kohn-Sham reemplaza el problema de muchos cuerpos interactuantes por un problema de partícula independiente auxiliar que incluye los efectos de muchos cuerpos dentro de un funcional de intercambio y correlación. Este *ansatz*, que en principio, llega a cálculos *exactos* de propiedades de sistemas de muchos cuerpos usando métodos de partícula independiente, ha hecho posible el planteamiento de formulaciones aproximadas de mucho éxito. En el presente trabajo usaremos extensivamente aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) para cálculos DFT. La aproximación de gradiente generalizado es una formulación práctica, para los funcionales de intercambio y correlación, que permite obtener propiedades en el estado fundamental. En las siguientes secciones de este capítulo trataremos de profundizar en los detalles y motivaciones de esta técnica.

La idea principal de la aproximación de Hohenberg y Kohn es formular la Teoría del Funcional de Densidad como una teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos. Se puede aplicar a cualquier sistema de partículas que estén interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos donde el Hamiltoniano puede escribirse como en la Ec. 2.4.

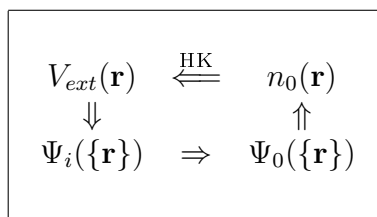


Fig. 3.1.1: Representación esquemática del Teorema de Hohenberg-Kohn. Las flechas cortas denotan las soluciones usuales de la Ec. de Schrödinger donde el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina todos los estados del sistema $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$, incluyendo el estado fundamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ y densidad de estados fundamental $n_0(\mathbf{r})$. La flecha larga marcada con “HK” representa el Teorema de Hohenberg-Kohn que completa el ciclo [19].

La Teoría del Funcional de Densidad se basa en dos teoremas establecidos por Hohenberg y Kohn, cuyas relaciones se representan en la Fig. 3.1.1 y se enuncian con su respectiva demostración junto con una breve discusión de las consecuencias.

Teorema 1. Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado de forma única, excepto por una constante, por la densidad de partículas que se encuentran en el estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ [19].

Corolario 1. Mientras el Hamiltoniano esté determinado completamente, excepto por una constante que cambie la energía, se sigue que las funciones de onda de muchos cuerpos de todos los estados (fundamental y excitados) están determinados. *De esta forma todas las propiedades de los sistemas están completamente determinadas dando solamente la densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$* [19].

Teorema 2. Un *funcional universal* de la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, puede estar definido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor del mínimo global del funcional $E[n]$ y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta $n_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental [19].

Corolario 2. Sólo el funcional $E[n]$ es suficiente para determinar la energía exacta del estado fundamental y la densidad. En general, estados excitados de los electrones pueden ser determinados por otros medios. Sin embargo, Mermin [18] muestra que las propiedades en el equilibrio térmico, tales como calor específico, están determinadas directamente por el funcional de la energía libre de la densidad [19].

Demostración 1 (Teorema 1: Densidad como variable básica). Supongamos dos potenciales externos diferentes $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que difieren en más de una constante y que llevan a la misma densidad $n(\mathbf{r})$ en el estado fundamental. Los dos potenciales externos conducen a dos diferentes Hamiltonianos $\mathcal{H}^{(1)}$ y $\mathcal{H}^{(2)}$, que tienen diferentes funciones de onda en el estado fundamental $\Psi^{(1)}$ y $\Psi^{(2)}$, las cuales hipotéticamente tienen la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$ en el estado fundamental. Mientras que $\Psi^{(2)}$ no esté en el estado fundamental de $\mathcal{H}^{(1)}$, se sigue que:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.1)$$

Esta desigualdad se cumple estrictamente si el estado fundamental es no degenerado, que asumiremos siguiendo los argumentos de Hohenberg y Kohn. El último término puede escribirse como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(1)} - \mathcal{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.2)$$

tal que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Por otro lado si consideramos $E^{(2)}$ siguiendo los mismos pasos, encontramos la misma Ec. con los supraíndices intercambiados

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Ahora si sumamos las Ec. 3.3 y 3.4 llegamos a la desigualdad contradictoria $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$. Esto establece que el potencial no puede diferir en más de una constante que da lugar a la misma densidad de carga del estado fundamental no degenerado. La densidad determina unívocamente el potencial externo salvo una constante. Del corolario se sigue que mientras el Hamiltoniano esté unívocamente determinado (excepto por una constante) por la densidad del estado fundamental, entonces en principio, la función de onda de cualquier estado está determinada resolviendo la Ec. de Schrödinger con este Hamiltoniano. Entre todas las soluciones que son consistentes con la densidad dada, la única función de onda del estado fundamental es aquella que tiene la energía más baja [19].

Demostración 2 (Teorema 2). Mientras las propiedades, como la energía cinética, están determinadas únicamente si conocemos la densidad $n(\mathbf{r})$, entonces cada una de tales propiedades pueden ser vistas como un funcional de $n(\mathbf{r})$ incluyendo el funcional de la energía total, de tal forma que la energía en términos del funcional de Hohenberg-Kohn se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_N, \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_N, \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde E_N es la energía de interacción de los núcleos. El funcional $F_{HK}[n]$ incluye todas las energías internas, cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n], \quad (3.6)$$

que puede construirse mientras la energía cinética y la energía de interacción de las partículas sean funcionales sólo de la densidad. Ahora, considerando un sistema con una densidad $n^{(1)}(\mathbf{r})$ en el estado fundamental correspondiente al potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$, el funcional de

Hohenberg-Kohn es igual al valor esperado del Hamiltoniano en el estado fundamental que es único y con función de onda $\Psi^{(1)}$,

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.7)$$

Para una densidad diferente $n^{(2)}(\mathbf{r})$, que necesariamente corresponde a una función de onda diferente $\Psi^{(2)}$, se sigue inmediatamente que la energía $E^{(2)}$ es mayor que $E^{(1)}$ mientras que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \mathcal{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.8)$$

Entonces la energía dada por la Ec. 3.5 en términos del funcional de Hohenberg-Kohn evaluada para la densidad $n_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental correspondiente, es en realidad, más baja que el valor de esta expresión para cualquier otra densidad $n(\mathbf{r})$. Si el funcional $F_{HK}[n]$ fuese conocido, entonces, minimizando la energía total del sistema (Ec. 3.5) con respecto a variaciones en la función de densidad $n(\mathbf{r})$ nos permitiría encontrar la densidad exacta del estado fundamental y la energía correspondiente. Esto es lo que se establece en el Corolario 2. Notemos que el funcional sólo determina propiedades del estado fundamental y no provee un método para estados excitados [19].

3.2. Ansatz de Kohn-Sham

Como se ha mencionado en las secciones previas, el teorema de Hohenberg-Kohn establece que todas las propiedades físicas de un sistema con electrones interactuantes están unívocamente determinadas por su distribución de densidad en el estado fundamental. Esta propiedad se mantiene independientemente de la forma de la interacción electrón-electrón. En particular, cuando la fuerza de esta interacción se desprecia, el funcional de energía define la energía cinética en el estado fundamental de un sistema de electrones sin interacción, que puede ser visto como un caso límite o punto de partida para la construcción de un funcional general. Este hecho fue usado por Kohn y Sham [17] para abordar el problema de un sistema de electrones interactuantes sobre un problema equivalente sin interacciones. Para este fin, el funcional de energía desconocido puede ser escrito en la forma

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n], \quad (3.9)$$

donde $T_0[n]$ es el funcional de la energía cinética para el sistema de electrones no interactuantes mencionado anteriormente, que tiene una densidad de carga $n(\mathbf{r})$. El segundo término es la autointeracción electrostática clásica de la distribución de densidad de carga de los electrones y finalmente la cantidad $E_{xc}[n]$ define y representa la energía de correlación e intercambio. La única cantidad realmente desconocida es este funcional de energía de correlación e intercambio y, en principio, la solución del problema completo de muchos cuerpos estará limitada por la aproximación usada.

En casos debilmente inhomogéneos, los cuales tienen una desviación pequeña con respecto a los valores del caso homogéneo, Kohn y Sham proponen que la energía de correlación e intercambio puede escribirse como:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d^3r, \quad (3.10)$$

donde $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula del sistema homogéneo de densidad n . Esta aproximación implica que un sistema inhomogéneo es reemplazado por un sistema homogéneo a trozos, adecuado. Por esta razón, es que este *ansatz* es llamado la *aproximación de densidad local* (LDA), que ha sido probada para demostrar las capacidades sobresalientes de la DFT, incluso cuando se aplica a sistemas no muy homogéneos. En la LDA, la única información que necesitaríamos conocer exactamente es la energía de intercambio y correlación del gas homogéneo como una función de la densidad [20, 21].

3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

El primer paso hacia la aproximación local, es considerar funcional de la magnitud del gradiente de densidad $|\nabla n^\sigma|$, así como el valor n en cada punto. Sin embargo, se ha observado que tal “aproximación de la expansión del gradiente” no aporta una mejora consistente sobre LDA. El problema básico es que los gradientes en materiales reales son más grandes que el final de tal expansión. Ciertamente, la necesidad de adicionar preconditionamientos a la magnitud de tales gradientes, ha dado lugar al desarrollo de las llamadas expansiones de gradiente generalizado de la que se deriva la abreviación en inglés “GGA”. Numerosas maneras de construir tales E_{xc} han sido desarrolladas, algunas de ellas son parámetros libres mientras que otras requieren el ajuste de los mismos, con el fin de encajar los datos mole-

culares o ser capaces de extrapolar la precisión de parámetros libres obtenidos, por ejemplo usando técnicas Monte-Carlo, para átomos con pocos electrones (como el He) hasta átomos que contienen más electrones.

Después de que se comprobara que la LDA funcionaba para términos de intercambio y correlación mejor de lo que originalmente se esperaba, se pensó, en general, que podría trabajar suficientemente bien en la descripción de propiedades de bulto observadas en muchas clases de sólidos (aquellos que no están afectados por correlaciones electrónicas fuertes), mientras que se supo que no era muy buena cuando se trataba de moléculas aislantes o con cristales moleculares. Por esta razón, desde su introducción por parte de Langreth y Mehl en 1993 [22], pasaron doce años antes de que fuera establecido claramente que la GGA podría, de hecho, ofrecer significativas mejoras sobre la LDA en la descripción de fases cristalinas y su estabilidad relativa. De esta manera entonces, se justifica la inversión en recursos computacionales que típicamente se requieren para hacer los cálculos de GGA con respecto a los que se necesitan para LDA.

Hoy en día el uso de tales aproximaciones para el cálculo de la energía de intercambio y correlación se ha convertido en una práctica común entre la comunidad ab-initio que la usa para cálculos de transiciones metales-aislantes, debido principalmente a que se siguen confirmando las ventajas de su uso cuando se comparan los métodos LDA y GGA. No podemos esperar, sin embargo, que esta situación sea siempre cierta, muy frecuentemente cancelación de errores hacen que la LDA se muestre en mejor acuerdo con las observaciones (por ejemplo cuando se trata de reproducir distancias interatómicas en algunos cristales particulares), pero el enfoque de la GGA sigue siendo, entre las dos, la que desde un punto de vista fundamental describe con una mejor precisión el intercambio electrón-electrón y las interacciones de correlación. Esto es particularmente cierto cuando se trata con estructuras abiertas (o de baja densidad), donde la GGA es capaz de lograr un tratamiento más preciso del intercambio y la densidad de energía de correlación, debido al hecho de que se desempeña mejor que la LDA en regiones con decaimiento de carga exponencial [19].

3.3.1. Parámetros de interacción efectivos en el método LDA+U

La descripción y entendimiento de las propiedades electrónicas en materiales fuertemente correlacionados, es un problema que ha sido difícil de resolverse por métodos ab-initio. Se

han usado ampliamente aproximaciones para la energía de intercambio y correlación en DFT, basadas en la parametrización del gas de electrones (casi) homogéneo, que presentan importantes fallas en el comportamiento físico. Por esta razón, las aproximaciones de densidad de espín local (LSDA) y gradiente generalizado de espín polarizado (σ -GGA), en sus diferentes versiones, fallan en la predicción del comportamiento físico como aislante de muchos óxidos de metales de transición, no sólo porque se resta importancia a los *band gap* electrónicos, sino porque, en muchos casos, se producen estados fundamentales metálicos erróneos, cualitativamente hablando.

Los óxidos de metales de transición presentan las fallas más notables de DFT, cuando los superconductores de alta T_C entraron en escena, se despertó el interés de encontrar nuevos tipos de aproximaciones que pudieran describir más rigurosamente estos sistemas por primeros principios y en los últimos cincuenta años se propusieron muchos métodos. Entre estos, la aproximación LDA+U introducida inicialmente por Anisimov y colaboradores [23, 24], ha permitido estudiar una gran variedad de compuestos fuertemente correlacionados con mejores resultados respecto a LSDA y σ -GGA. El éxito del método ha llevado a más desarrollos en la última década, dando como resultado aproximaciones sofisticadas y técnicas numéricas eficientes.

La expresión formal del funcional de energía LDA+U es adaptado a partir de modelos de Hamiltonianos (en particular el modelo de Hubbard) que representan el marco teórico “natural” que da tratamiento a los materiales fuertemente correlacionados. En estos modelos, un pequeño número de orbitales localizados se selecciona y la correlación electrónica asociada a ellos es tratada de forma especial. Los resultados que se obtienen dependen fuertemente de la definición de los orbitales localizados y de la variedad de los parámetros de interacción usados en el cálculo, que deben ser determinados internamente de forma consistente. *Cococcioni et al. (2005)* [25] proponen un método basado en una aproximación de respuesta lineal, para calcular internamente de forma consistente los parámetros de los funcionales usados dentro de la LDA+U.

En general se sabe de la naturaleza de las transiciones metal-aislante de Mott-Hubbard, que los electrones que están sujetos a fuertes interacciones coulombianas locales repulsivas, tienen la tendencia a adoptar una configuración de espín antiparalela o antiferromagnética entre sitios vecinos, permitiendo el solapamiento de estados que reduce la energía cinética del salto (J) a sitios vecinos, como se muestra en la Fig. 3.3.1. Por otro lado, los espines paralelos

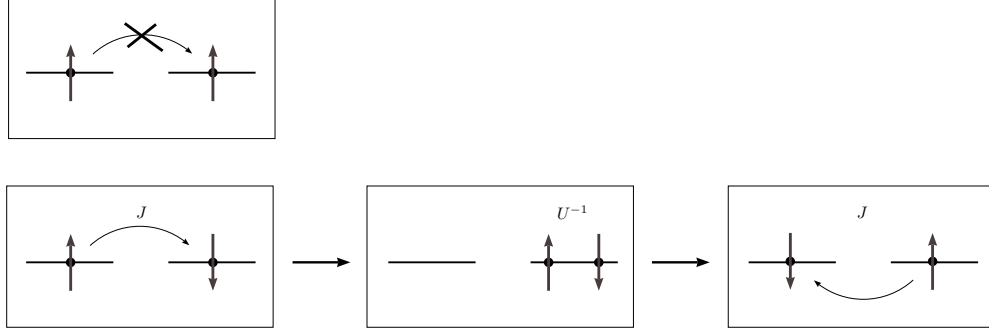


Fig. 3.3.1: Arriba: hibridación de estados polarizados de espín están prohibidos por el principio de exclusión de Pauli. Abajo: mecanismo de superintercambio en el cual dos espines antiparalelos pueden bajar su energía por medio de un proceso virtual en el cual la banda de Hubbard más alta está ocupada [26].

están restringidos a participar en estos procesos por el principio de exclusión de Pauli. Este mecanismo que involucra procesos de dos pasos es conocido como *superintercambio*.

Teniendo en cuenta las interacciones coulombianas de “sitio” responsables en la corrección del gap en aislantes tipo Mott, las cuales no son tratadas completamente dentro de la LDA o GGA, Anisimov y colaboradores [23, 24, 27] corrigieron el funcional estándar adicionando una interacción tipo Hubbard de sitio E_{Hub} :

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\{n_m^{I\sigma}\}] - E_{DC}[\{n^{I\sigma}\}], \quad (3.11)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica y $n_m^{I\sigma}$ es la ocupación de orbitales atómicos para el átomo I . El último término de la Ec. 3.11 se sustrae con el fin de evitar un doble conteo de las interacciones contenidas en E_{Hub} . La corrección de Hubbard al funcional de energía se puede simplificar si se define:

$$\begin{aligned} E_U[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] &= E_{Hub}[\{n_{mm'}^I\}] - E_{DC}[\{n^I\}] \\ &= \frac{U}{2} \sum_I \sum_{m,\sigma} \left\{ n_{mm}^{I\sigma} - \sum_{m'} n_{mm'}^{I\sigma} n_{m'm}^{I\sigma} \right\} \\ &= \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \text{Tr}[\mathbf{n}^{I\sigma} (1 - \mathbf{n}^{I\sigma})]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Escogiendo para los orbitales localizados la representación que diagonaliza las matrices de ocupación

$$\mathbf{n}^{I\sigma} \mathbf{V}_i^{I\sigma} = \lambda_i^{I\sigma} \mathbf{V}_i^{I\sigma},$$

con $0 \leq \lambda_i^{I\sigma} \leq 1$, la corrección a la energía se convierte en

$$E_U[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_i \lambda_i^{I\sigma} (1 - \lambda_i^{I\sigma}), \quad (3.13)$$

en la cual aparece claramente [25] que la corrección a la energía introduce un detrimento, controlado por el parámetro U , para la ocupación parcial de los orbitales localizados de tal forma que favorece el desbalance de los orbitales completamente ocupados ($\lambda \approx 1$) o completamente vacíos ($\lambda \approx 0$). Este es el efecto físico básico del funcional aproximado construido para DFT+U por *Cococcioni et al.* [25].

Este funcional aproximado para LDA+U resulta ser una solución muy simplificada pero económica para un problema profundo de la Teoría del Funcional de Densidad: la ausencia de discontinuidades en los funcionales aproximados debido a la cancelación de auto-interacciones incompletas, favorece las ocupaciones fraccionadas. En general LDA+U permite el incremento del gap y el nivel de alineamiento en heteroestructuras bajo el precio de introducir parámetros de U ajustables.

3.4. Ondas planas y pseudo-potenciales

Incluso con la ayuda de la simplificación debida a la aproximación de Born-Oppenheimer (sección 2.1.1) y del teorema de Hohenberg-Kohn sumado con el ansatz de Kohn-Sham (secciones 3.1 y 3.2) el problema de muchos cuerpos sigue siendo difícil de resolver. Si se quiere ser preciso se debe tener en cuenta el campo de los iones y considerar el movimiento de todos los electrones dentro de este campo. Esto involucraría muchas más partículas y daría lugar a tener que invertir más tiempo de cálculo computacional, básicamente porque es difícil encontrar un tipo de función apropiada que permita: 1^{ero}— que la densidad electrónica de Kohn-Sham sea exacta en todas partes y 2^{do}— que el proceso de minimización de la energía sea fácil de resolver con algoritmos computacionales estándares.

Con el fin de obtener una mayor reducción en el esfuerzo computacional necesario para los cálculos, teniendo en cuenta la física del problema, se han introducido condiciones de frontera periódicas de tal forma que se puedan imaginar los sistemas como cristales infinitos. Esto abre la posibilidad de pensar la densidad electrónica como una superposición de ondas

planas, donde el tamaño de la base para cada problema particular, puede ser fácilmente ajustado definiendo una energía de corte (E_{cut}) que limita automáticamente el número de ondas planas componentes que podemos usar. El objetivo entonces, es que esta aproximación realice cálculos “rápidos” usando la mínima cantidad posible de ondas planas para construir la densidad electrónica, junto con algoritmos muy eficientes disponibles para resolver este tipo de problemas sin comprometer la precisión. Este método debe trabajar bien, al menos reproduciendo la densidad que proviene de electrones externos (principalmente deslocalizados); mientras que para electrones internos o del *núcleo* la densidad electrónica sería modelada de manera más precisa si fueran tratados a través de la superposición de funciones de onda atómicas. Esto es debido al hecho de que esos electrones están más localizados y, en el marco de ondas planas, necesitarían un conjunto base mucho mayor de funciones de onda para ser representados exactamente [28].

Debido a la complejidad que representa hacer la aproximación de todos los electrones, se trabaja comúnmente implementando un tipo de aproximación muy conocida que se llama *aproximación de valencia*. De esta forma se considera que las propiedades físicas de los átomos en un cristal están presentes en los electrones de valencia. Bajo esta aproximación tomaremos los electrones más internos como entidades que se comportan en conjunto con el núcleo, en una sola estructura iónica. Esos iones pueden entonces ser considerados como una construcción real en bloque que representa el átomo de nuestro sistema. En la práctica esto significa que, después de modelarse convenientemente con un adecuado conjunto base, estos iones (o más precisamente: su influencia efectiva en los electrones de valencia) pueden ser representados a través de un potencial efectivo y de esta forma aparecen en este contexto los llamados *pseudo-potenciales*. Existen muchas otras técnicas que no se describiremos aquí; sin embargo, cuando se construye un pseudo-potencial, somos libres de decidir cuántos electrones consideraremos en el interior y cuántos de ellos estarán en la región de valencia. Esta diferenciación no es estándar en estos días y la construcción de pseudo-potenciales puede ser más compleja debido a otros factores.

En este trabajo se desarrollan pruebas con pseudo-potenciales existentes que ya han sido ensayados y que se encuentran en Internet (<http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>) o preparados por otros investigadores y/o colaboradores de grupos de investigación muy reconocidos a nivel mundial. Los pseudo-potenciales corresponden a dos principales clases: Los que conservan la normal (Norm-Conserving (NC)) y ultra suaves (Ultra-Soft (US)), que fueron desarrollados usando la formulación PBE [28] para la parte de intercambio y correlación.

Una prueba con los pseudo-potenciales puede hacerse de muchas formas; aquí por ejemplo, todos los pseudo-potenciales son estudiados dentro de las propiedades de bloque en el estado fundamental del material que representamos.

3.5. Quantum Espresso

Resumiendo, en este capítulo hemos visto que los métodos ab-initio basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), son una herramienta común y bien establecida, para el estudio de las propiedades estructurales de los materiales en condiciones muy reales. El método de pseudo-potenciales de ondas planas y la Aproximación de Densidad Local (LDA) o Gradiente Generalizado (GGA) para la DFT, nos han provisto de un marco cuya precisión y poder predictivo ha sido demostrado convincentemente en una larga variedad de sistemas [29].

Procedemos a dar una descripción del paquete informático que se utilizará en este estudio, el cual es un conjunto de códigos de computación integrados para cálculos de estructuras electrónicas y modelamiento de materiales, basado en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), ondas planas y pseudopotenciales [30]. Quantum Espresso (QE) es un paquete de código abierto para investigaciones de estructura electrónica, simulación y optimización, es una herramienta modular que mediante el uso de subprogramas y también por medio de diferentes modalidades de entrada, toma la responsabilidad por partes individuales de caracterizar completamente el sistema. Así, por ejemplo, el modulo *pw.x* es el subprograma responsable del cálculo de la energía electrónica del estado fundamental para un conjunto de átomos, mediante la búsqueda iterativa de la mejor densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, a través de la superposición de un conjunto base limitado compuesto de una cantidad finita de ondas planas. También es posible (usando el mismo subprograma) calcular las energías electrónicas interpoladas para un conjunto arbitrario de puntos k dentro de la zona de Brillouin del sistema y de esta forma construir su diagrama de bandas. Podemos usar también otros subprogramas tales como *dos.x* el cual toma la optimización anterior del conjunto de ondas planas y la usa para calcular la densidad de estados total separando en sus componentes *up* y *down* y *projwfc.x* que calcula las proyecciones de las funciones de onda sobre los orbitales atómicos.

Otra aplicación muy interesante que podemos implementar es optimizar la geometría de los sistemas. Esto se obtiene usando el llamado modo de **relaxation** (válido con el módulo *pw.x*), en la que uno da posiciones arbitrarias para los átomos como entradas y entonces el programa trata de evolucionar las posiciones iónicas siguiendo la dirección que minimiza las fuerzas interatómicas, hasta el punto en que todas las fuerzas que actúan sobre cada átomo están muy cerca de cero. Notemos que la configuración iónica bajo la condición de cero fuerza, es seguramente un mínimo local de la energía total del sistema, pero hasta el momento no existe un método que nos garantice obtener un mínimo global para un conjunto arbitrario de átomos, de esta manera, cantidades físicas adicionales a la energía en el estado fundamental se necesitan para comparar con los experimentos.

El programa *pw.x*, en general, no realizará el trabajo de minimización de la energía de forma autoconsistente sobre el conjunto entero de puntos k presentes en la zona de Brillouin, en vez de esto, se supone que debemos dar una red de puntos k que asumimos como “convergente”, lo que significa que si nosotros incrementamos el número de puntos k a lo largo de cualquier dirección en el espacio recíproco, el descenso de la energía en el estado fundamental no sería apreciable. Después de establecer estos valores, un código *ab initio* estándar hoy en día debe ser capaz de utilizar las simetrías disponibles del sistema para simular la menor zona (posiblemente usando el método de H.J. Monkhorst y J.D. Pack [31]), tal que se pueda reducir el esfuerzo computacional tanto como sea posible sin que afecte el muestreo del espacio recíproco.

Entre los parámetros más importantes de los archivos de entrada para el Quantum Espresso, tenemos:

ibrav es el tipo de red de Bravais que estamos simulando, *ibrav=1* es para *sc*, *ibrav=2* es para *fcc*.

celldm(i) $i=1,2,3$, son los parámetros de red del cristal y se dan usualmente en unidades del radio de Bohr, mientras que $i=4,5,6$, son los cosenos de los ángulos entre cada par de vectores de red.

ecutwfc es la energía de corte que limita la cantidad de ondas planas que el programa usará durante el proceso de minimización.

nat significa el *número de átomos*, es decir, cuántos átomos tendremos por celda uni-

taria.

ntyp significa el *número de especies atómicas*, es decir, cuántos tipos diferentes de átomos están involucrados.

starting_magnetization(i) especifica cual será la polarización de espín con la que comienza un sitio i determinado. El intervalo de valores se encuentra desde -1 para todos los espines *down* y 1 para todos los espines *up*.

lda_plus_u significa que el cálculo es DFT+U o LDA+U como se le conoce formalmente. Se debe especificar el término U de cada especie.

Hubbard_U(i) es el parámetro U en eV para la especie i .

ATOMIC_SPECIES es la sección donde debemos de colocar el símbolo de los átomos, la masa correspondiente (como aparece en la tabla periódica) y el nombre de los archivos que contienen los pseudopotenciales.

ATOMIC_POSITIONS es la sección donde introducimos la distribución espacial de los átomos. En este campo, durante un proceso de relajación, también podemos especificar que átomos queremos dejar fijos y cuales queremos que se muevan libremente.

k_points es el número de puntos en el espacio recíproco que el programa supuestamente simula, es decir, los puntos en que la actual minimización autoconsistente de la energía será realizada.

Resultados

Cómo se mencionó en la sección 1, existen discrepancias en los valores de la magnetización de saturación encontradas teórica y experimentalmente del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [10, 12]. Además *Suarez et al.* [12] mostraron la importancia de introducir el parámetro U en el Mo. En las siguientes secciones se presentan algunos aspectos sobre la magnetorresistencia colosal y los principales resultados obtenidos después de aplicar los métodos descritos en los capítulos 2 y 3, en el compuesto ordenado $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ para los casos estequiométrico y no estequiométrico. Y en el compuesto desordenado $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ para el caso estequiométrico exclusivamente. Aplicando los parámetros U para las especies Fe y Mo en todos los casos.

4.1. Magnetorresistencia colosal

La magnetorresistencia colosal (MRC) es el término con el que se hace referencia a una reducción muy grande (es decir, de dimensiones extraordinarias) de la resistencia como respuesta a campos magnéticos. A diferencia de la magnetorresistencia gigante (GMR), a la que nos referimos en el apéndice A, la cual aparece en materiales granulares y en multicapas metálicas, la MRC aparece en materiales policristalinos y cristales simples. En 1998, *Kobayashi et al.* [5] reportaron MRC en materiales óxidos con ordenamiento en estructura de doble perovskita (ver Fig. 4.1.1) para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, el cual ha atraído gran interés por tener una alta polarización de espín de sus portadores de carga y consecuentemente por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Esta alta polarización de espín permite procesos dispersivos que tienen una gran influencia en la reducción de la resistencia con campos magnéticos muy bajos.

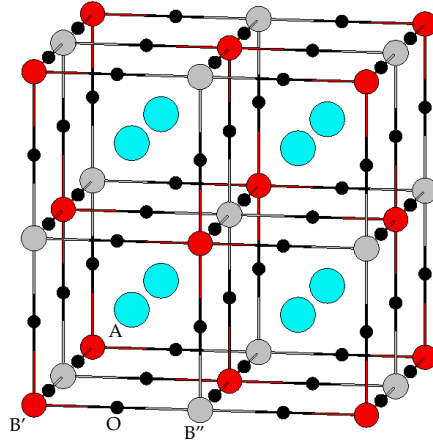


Fig. 4.1.1: Estructura de la doble perovskita. Los cationes B' y B'' (en rojo y gris) están rodeados por octaedros de oxígeno (en negro). Los cationes A (en azul) se encuentran en el centro de cada cubo completando una fórmula unitaria. Se presentan cuatro celdas unitarias cúbicas para ilustrar las cadenas lineales de los cationes B' y B'' que se propagan en las tres direcciones cartesianas [32].

En las perovskitas ordenadas $A_2B'B''O_6$ (donde A es un ión de un elemento alcalino o de tierra rara). Los sitios de metales de transición (sitios B) están ocupados de forma alternada por diferentes cationes B' y B'' como se puede ver en la Fig. 4.1.1. Encontramos además puentes de oxígeno entre cada par de átomos B' y B'' formando alternadamente octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$. El compuesto Sr_2FeMoO_6 como se ha investigado aquí es uno de tales ejemplos, en el que los iones Fe^{3+} (número de espín cuántico $S = 5/2$) y Mo^{5+} ($S = 1/2$) están ordenados alternadamente en los sitios B. Se ha encontrado que el compuesto Sr_2FeMoO_6 es un ferromagneto (o ferrimagneto) conductor con una alta temperatura de temperatura de Curie (T_c) de 410-450 K [5] y una magnetización de saturación, M_S , más baja que el valor esperado de $4 \mu_B$ por fórmula unitaria (f.u.) lo cual se ha explicado por la presencia de antisitios que generan desorden; es decir, lugares donde un Fe y un Mo intercambian sus posiciones cristalográficas.

En la primera etapa de este trabajo estudiamos la estructura electrónica y magnética del compuesto ordenado $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ ($-1 \leq x < 1/3$), por medio de cálculos de primeros principios usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Tomando en cuenta además la energía de intercambio y la correlación electrónica, U , para incluir los efectos de los orbitales d localizados en el momento magnético y la estructura electrónica.

Realizamos simulaciones de celda variable para la predicción estructural usando la meto-

dología de primeros principios descrita en el capítulo anterior, para el sistema ordenado $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $-1 \leq x < 1/3$ e incluiremos desorden para el caso $x = 0$ en un 25 % y 12.5 %, donde asignamos magnetización de espín 1 a los sitios de Fe y -1 cuando los sitios de Mo son sustituidos por Fe; adicionalmente para todos los sistemas analizados incluimos los parámetros de Hubbard en Fe ($U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 3$ eV) y en Mo ($U_{\text{Mo}}^{\text{eff}} = 1$ eV) [12]. Los cálculos realizados con los paquetes *pw.x*, *dos.x* y *projwfc.x* de la suite de códigos Quantum Espresso [30] fueron desarrollados dentro de la teoría del funcional de densidad usando los funcionales de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) [28] y un conjunto base de ondas planas para las funciones de onda electrónicas con un corte de energía cinética (**ecutwfc**) de 50 Rydbergs (Ry) o 680.28 eV^1 . La zona de integración de la zona de Brillouin (**K_POINTS**) [33] se encontró que era convergente con una red de $6 \times 6 \times 6$ puntos **k**. El método de integración (**smearing**) usado fue methfessel-paxton y en la etiqueta **degauss** se usaron 0.02 Ry, que es la técnica de propagación de ondas planas usada para dar cuenta de los efectos en la superficie de Fermi [34]. Un archivo típico de entrada para el Quantum Espresso se incluye en el Apéndice B.

4.2. Pseudo-potenciales

Como se discutió en la sección 3.4, el costo de trabajar simulaciones computacionales con todos los electrones del sistema resulta complejo e intratable. Por esta razón es necesario hacer aproximaciones que nos permitan modelar convenientemente el comportamiento tanto iónico como electrónico. Escoger los pseudo-potenciales de trabajo no es tarea fácil, ya que existen muchos métodos para generarlos y de ello depende en gran medida el tipo de aproximación que se puede hacer. Como se mencionó en el parrafo anterior, en el presente trabajo se usaron funcionales de intercambio y correlación tipo PBE, los cuales se escogieron de la colección de pseudo-potenciales contenida en <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/> bajo los criterios de mejor convergencia para ciertos valores del parámetro **ecutwfc** con cada pseudo-potencial, buscando que este parámetro sea igual y el más bajo posible entre todos los pseudo-potenciales analizados. En la Fig. 4.2.1 se observa que alrededor de 30 Ry (408.17 eV) los funcionales empiezan a converger; sin embargo, existen ciertas fluctuaciones entre 30 y 40 Ry que se pueden apreciar en la Fig. 4.2.2, por lo que se escogieron energías de corte

¹1 Ry = 13.60 eV

entre 50 y 100 Ry. Con esto garantizamos la convergencia en nuestros cálculos y un costo computacional que nos permita el control sobre los sistemas de prueba.

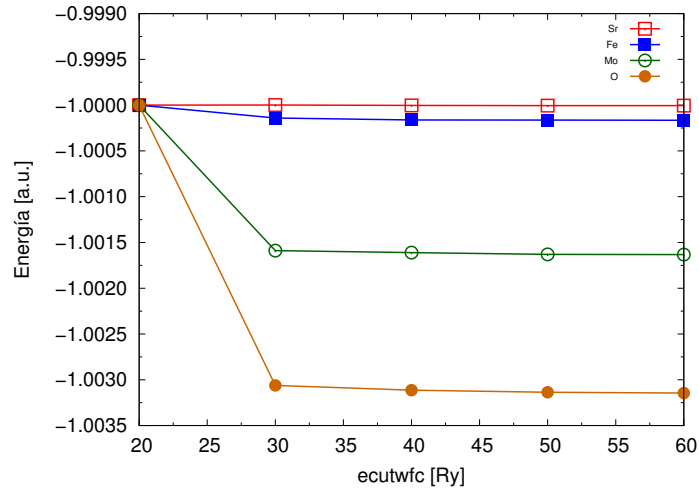


Fig. 4.2.1: Gráfica normalizada del comportamiento de la energía como función de la energía de corte (*ecutwfc*) de los pseudo-potenciales seleccionados.

4.3. Relajación estructural

Para estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x < 1/3$), se construyeron superceldas consistentes de 20 y 40 átomos, correspondientes a 2 y 4 fórmulas unitarias del compuesto. En el primer caso se localizaron los dos sitios de Fe en $(0.0,0.0,0.0)$, $(0.5,0.5,0.5)$ y los correspondientes sitios de Mo en $(0.0,0.0,0.5)$ y $(0.5,0.5,0.0)$ como se muestra en la Fig. 4.3.1(a), los sitios de Fe y Mo tienen la nomenclatura Fe1, Fe2, Mo1 y Mo2, respectivamente. En el segundo caso los cuatro sitios de Fe se localizan en $(0.0,0.0,0.0)$, $(0.5,0.5,0.0)$, $(0.5,0.0,0.5)$, $(0.0,0.5,0.5)$ y los de Mo en $(0.5,0.0,0.0)$, $(0.0,0.5,0.0)$, $(0.0,0.0,0.5)$, $(0.5,0.5,0.5)$ como se muestran en la Fig. 4.3.1(b), etiquetados como Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 y Mo1, Mo2, Mo3 y Mo4 para el Fe y Mo, respectivamente.

En la tabla 4.3.1 se muestra el resumen de los parámetros calculados de las relajaciones estructurales con el método GGA de diferentes composiciones. La celda unitaria y coordenadas atómicas fueron optimizadas simultáneamente. Las estructuras cristalinas son cúbicas en las

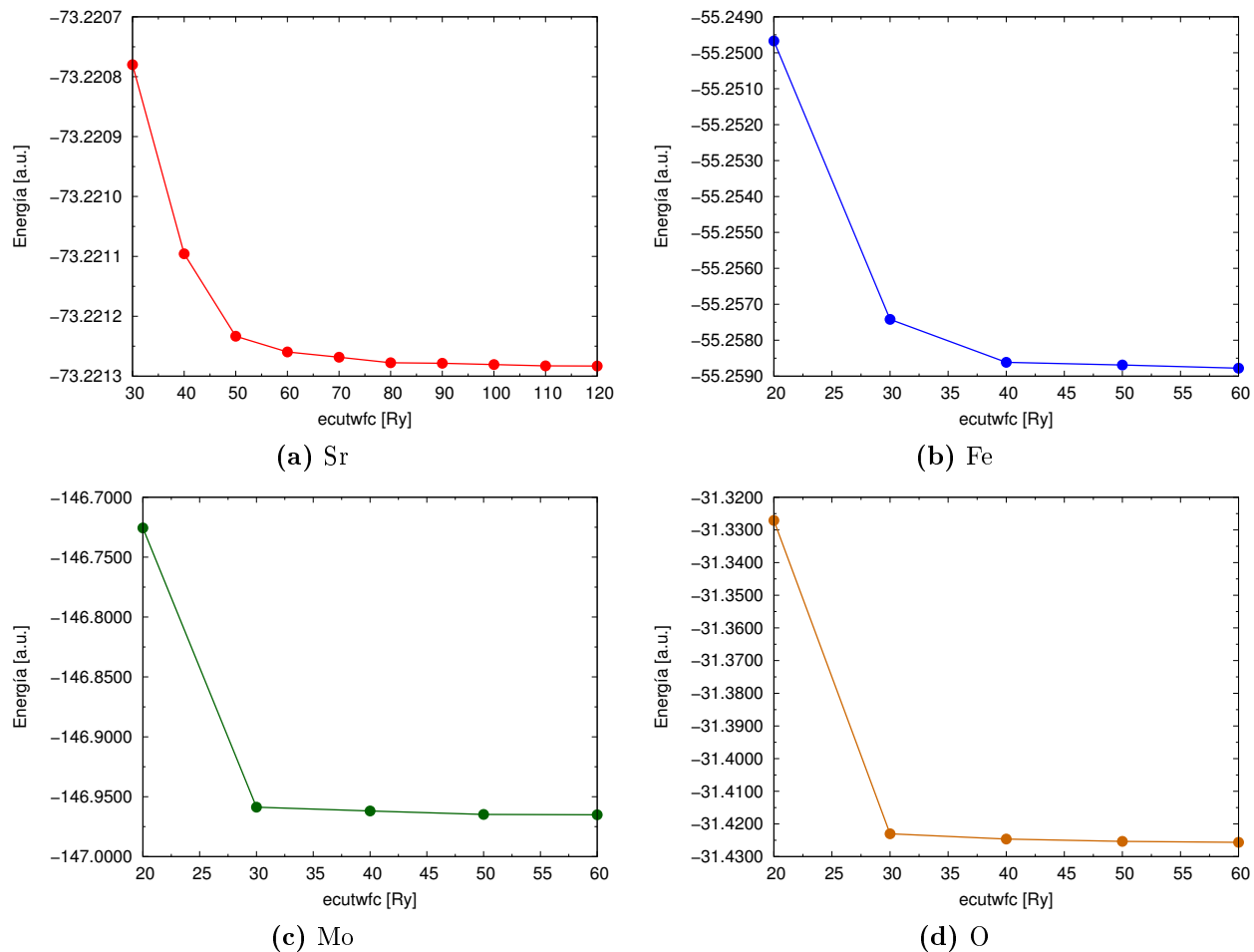


Fig. 4.2.2: Gráficas de convergencia de pseudo-potenciales para las especies: (a) Sr, (b) Fe, (c) Mo y (d) O.

diferentes composiciones calculadas. Se sabe por estudios teóricos que el grupo espacial más probable para $x = 0$ es el $I4/m$ [35]. Los ángulos después de la relajación estructural de los enlaces Mo–O–Mo, Fe–O–Fe y Fe–O–Mo son de 180° en todo el intervalo desde $x = -1.0$ hasta 0.25.

| Com. (x) | -1.0 | -0.75 | -0.5 | -0.25 | -0.125 | 0.0 | 0.125 | 0.25 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a (Å) | 8.026 | 8.024 | 7.897 | 7.867 | 7.827 | 7.796 | 7.776 | 7.754 |
| b (Å) | 8.026 | 8.024 | 7.897 | 7.867 | 7.827 | 7.796 | 7.776 | 7.754 |
| c (Å) | 8.026 | 8.024 | 7.897 | 7.867 | 7.827 | 7.796 | 7.776 | 7.754 |
| V (Å ³) | 516.892 | 516.719 | 492.522 | 486.822 | 480.301 | 473.783 | 470.057 | 466.231 |

Tabla 4.3.1: Parámetros estructurales calculados para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 1/3$).

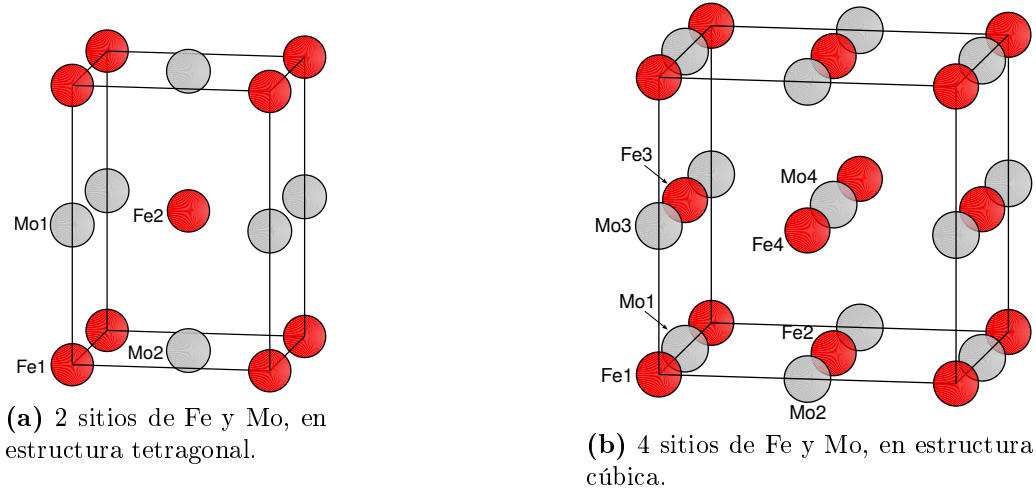


Fig. 4.3.1: Posiciones cristalinas ideales del Fe (rojo) y Mo (gris) para la formación de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en estructuras tetragonal y cúbica.

Es interesante notar que el comportamiento de los parámetros de la celda son lineales con la variación de la composición en el intervalo de estudio ($-1 \leq x < 1/3$). Sin embargo se nota una discrepancia con los resultados experimentales de *Topwal et. al.*, que pueden ser debidos a que experimentalmente el compuesto se tiene en bulto. En la Fig. 4.3.2 se muestra como es la variación de los parámetros de celda calculados comparados con los resultados experimentales de *Topwal et. al.* [10]. Teniendo en cuenta que el radio atómico del Fe (1.40 Å) es menor que el del Mo (1.45 Å), el resultado de nuestros cálculos tienen un comportamiento acorde con lo que se esperaría en el intervalo de estudio, mostrando el mayor volumen en ausencia de Fe ($x = -1.0$) y el menor volumen cuando el sistema tiene exceso de Fe ($x = 0.25$). Una extrapolación lineal hasta $x = 1.0$ de los valores experimentales de *Topwal et. al.* [10] muestra una discrepancia con resultados observados para SrFeO_3 , sugiriendo un cambio drástico y repentino de valencia entre $x = 0.25$ y $x = 1.0$ consistente con el hecho de que el Fe está en el estado Fe^{4+} en SrFeO_3 ($x = 1.0$) y en el estado Fe^{3+} en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($x = 0.0$). De la misma forma se podría interpretar el parámetro calculado en $x = -0.75$, siendo que el sistema tiene deficiencia de Fe, el Mo se puede mantener con una valencia Mo^{4+} para pasar a Mo^{5+} en $x = -0.5$, dando como resultado la poca variación de los parámetros entre $x = -1.0$ y -0.75 .

Una sustitución de Mo^{5+} por Fe^{3+} o *viceversa*, como en $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x \neq 0$, no puede satisfacer la neutralidad de la carga sin cambiar la valencia del Mo, permitiendo que el Fe permanezca en el estado trivalente. Es sabido que el Mo adopta estados de valencia

entre 4+ y 6+ inmediatamente. Simples consideraciones entonces muestran que el Fe puede permanecer en el estado trivalente para $-1 \leq x < 1/3$ con el Mo cambiando continuamente su valencia de Mo^{6+} para $x = 1/3$ a Mo^{4+} para $x = -1$. Esto sugiere que el Fe no puede mantener su estado trivalente para $x \geq 1/3$, así como el Mo no puede tomar una valencia más grande que 6+. De tal forma, parece que un cambio continuo y sistemático en los parámetros de red para $-1 \leq x \leq 0.25$ es debido al reemplazo progresivo de Fe por Mo, donde el Fe mantiene su estado trivalente, mientras el cambio discontinuo en el parámetro de red para SrFeO_3 es debido al cambio de la valencia en el hierro [10].

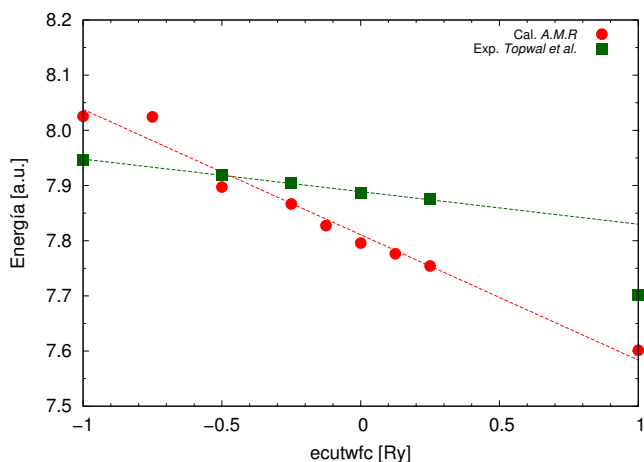


Fig. 4.3.2: Parámetros de celda calculados (círculos rojos) como función de la composición x comparados con resultados experimentales (cuadros verdes) [10].

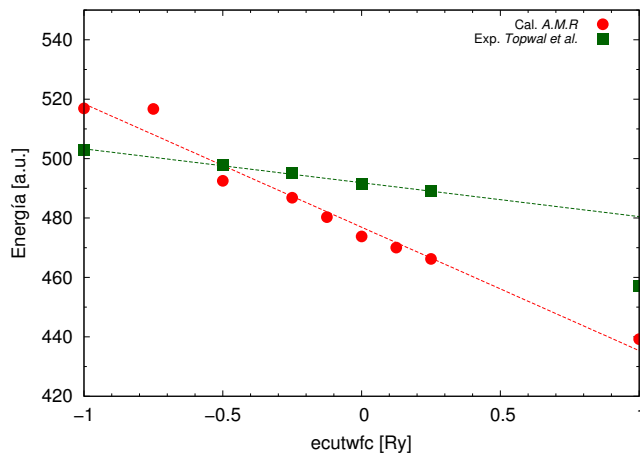


Fig. 4.3.3: Volumen de la celda unitaria calculada (círculos rojos) como función de la composición x comparados con resultados experimentales (cuadros verdes) [10].

En la Fig. 4.3.3 se muestra la variación del volumen de la celda unitaria $V [\text{Å}^3]$ en función de la composición (x), como consecuencia del comportamiento en el parámetro de red calculado, el volumen de la celda disminuye linealmente en todo el intervalo de composiciones que se han estudiado ($-1 \leq x < 1/3$), mostrando las mismas discrepancias con los resultados experimentales mencionados anteriormente. Esta discrepancia se puede explicar con el mismo argumento usado anteriormente. Vale la pena notar que cuando las muestras se enriquecen en hierro el cambio en este caso se da en Å^3 y no en Å como era el caso del parámetro de red.

4.4. Estructura electrónica

Los materiales medio metálicos se definen como aquellos que se comportan como aislantes en una dirección de espín y como metales para la otra. De tal forma, se tiene una banda prohibida (*band gap*) sobre el nivel de Fermi para una de las bandas de espín y una región con de estados a nivel de Fermi para los electrones en la otra banda. Una consecuencia de la medio metalicidad es que la magnetización de espín siempre es un número entero de magnetones de Bohr (μ_B) por celda unitaria.

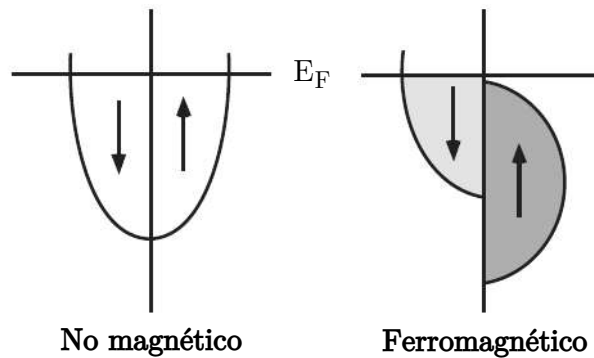


Fig. 4.4.1: Esquema de las densidades de estados en un metal normal (izq.) y en un ferromagneto medio metálico (der.) [32].

La diferencia en la dispersión entre multicapas alineadas antiferromagnética y ferromagnéticamente puede ser entendida dentro del marco de la estructura de bandas [32]. Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 4.4.1, en un metal normal existen igual número de *spin up* y *down* sobre el nivel de Fermi; de tal forma que los electrones *up* y *down* pueden transitar con la misma probabilidad a través de un metal normal. En un metal de espín polarizado; sin embargo, hay más estados en una dirección de espín que en otra sobre el nivel de Fermi. En el caso particular de la Fig. 4.4.1, sólo estados con *spin down* están disponibles sobre el nivel de Fermi. Por tanto sólo electrones con *spin down* pueden transitar a través del sistema. Como se mencionó anteriormente tales materiales son llamados medio metales, ya que se comportan como un metal para una polarización de espín y como aislante para la otra. Dado un arreglo de capas magnéticas adyacentes, magnetizadas en la misma dirección, los electrones con *spin down* son capaces de conducir a través del sistema mientras mantenga estados sobre el nivel de Fermi. De esta forma los arreglos ferromagnéticos tienen baja resistencia (ver Fig. 4.4.2). En el caso de que la siguiente capa adyacente este alineada antiferromagnéticamente las densidades de estados *up* y *down* son opuestas quedando sólo estados *up* sobre el nivel de

Fermi. De esta forma los electrones espín *down* entran en la segunda capa buscando estados disponibles sobre el nivel de Fermi y serán dispersados también. Como resultado los arreglos antiferromagnéticos tienen una alta resistencia [32].

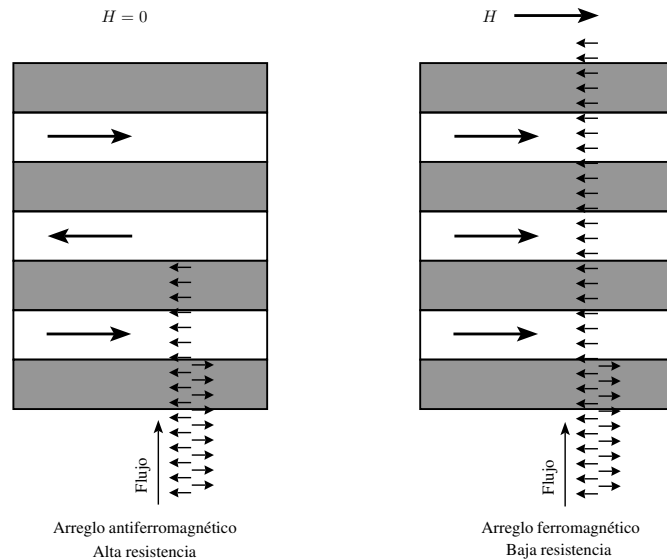


Fig. 4.4.2: Esquema ilustrativo de estados con alta y baja resistencia en un sistema multicapas [32].

El sistema SrMoO_3 ($x = -1.0$) tiene un comportamiento típico de un metal normal mostrando una equivalencia tanto en los estados *spin up* y *spin down*. En la Fig. 4.4.3(a) se muestran los cálculos obtenidos para este sistema en el estado fundamental. Esta composición es conocida por ser una banda metálica paramagnética de Pauli [36], en donde los canales de espín son simétricos mostrando electrones deslocalizados; es decir, electrones itinerantes que se mueven libremente por la red. Por otro lado, para $x = 0$ se observa la naturaleza medio metálica del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, como se puede ver en la Fig. 4.4.3(b). La densidad de estados para la banda de *spin down* está presente en el nivel de Fermi, mientras que en la banda *spin up* forma un gap en el nivel de Fermi de 1.06 eV. Se sabe que la banda de *spin up* está mayormente compuesta de electrones 3d de Fe hibridizados con estados 2p del oxígeno (correspondientes a la configuración $3d^5$ del *spin up*) y en menor cantidad de electrones 4d del Mo [5].

En la Fig. 4.4.4 se muestran los resultados de la densidad de estados de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el estado fundamental de los casos no estequiométricos. En las Figs. 4.4.4(a) y (c) se puede ver que el material empieza a comportarse como un metal desde $x = -0.125$. En este sentido se puede ver que aparecen estados en la banda *spin up* sobre el

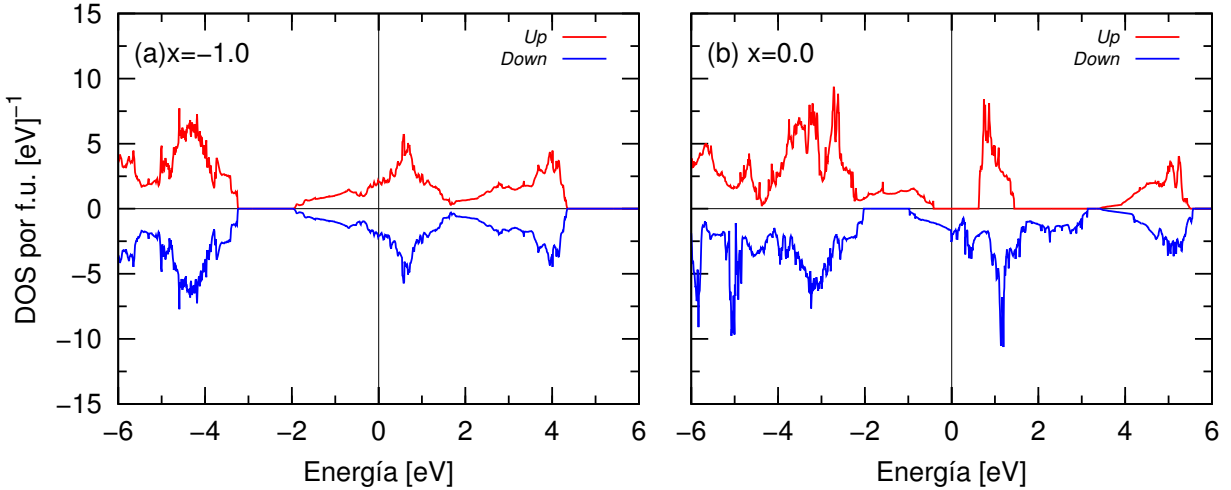


Fig. 4.4.3: (Líneas en color) Densidad de estados total de (a) Sr_2MoO_3 ($x = -1.0$) y (b) $x = 0.0$ en el estado fundamental. La curva superior (rojo) representa los estados *spin up* y la inferior (azul) los estados *spin down*. La energía en cero es tomada como el nivel de Fermi.

nivel de Fermi, aumentando de esta forma los electrones itinerantes que transitan libremente, volviendo la banda una banda conductora.

Para entender lo que sucede con el compuesto cuando se rompe la estequiometría del sistema, analicemos con detalle el caso cuando $x = \pm 0.125$. Para ello veamos que sucede entre los sitios de los cationes y sus primeros vecinos. Sean entonces tres tipos de sitio diferentes para dos cationes A y B en nuestra red cristalina periódica, a saber: **Tipo 1**, aquel catión B que yace en un plano (xy), donde los primeros vecinos se extienden al infinito alternadamente en los tres grados de libertad (ver Fig. 4.4.5(a)); **Tipo 2**, aquel catión A que está localizado en un plano (xy) o subred, paralelo al plano o subred donde yacen los Tipo 1 y sus primeros vecinos son cationes A, (ver Fig. 4.4.5(b)); **Tipo 3**, aquel catión B que yace en el mismo plano xy o subred, con los Tipo 2 y sus primeros vecinos son A (ver Fig. 4.4.5(c)).

En la Fig. 4.4.6(a) se muestra la densidad de estados de un electrón 4d de Mo en un sitio Tipo 1 cuando $x = -0.125$, donde el mayor aporte a los estados *spin up* lo hace por encima de la energía de Fermi; sin embargo aporta algunos estados con energías que están sobre el nivel de Fermi, lo que quiere decir que el Mo en el sitio Tipo 1 aporta estos electrones itinerantes favoreciendo el carácter metálico del compuesto en esta composición. Ahora bien, en la Fig. 4.4.6(b) se muestra la densidad de estados de los electrones 4d de un átomo de Mo en un sitio Tipo 2 (ver Fig. 4.4.5(b)), se aprecia el aporte mayoritario de electrones

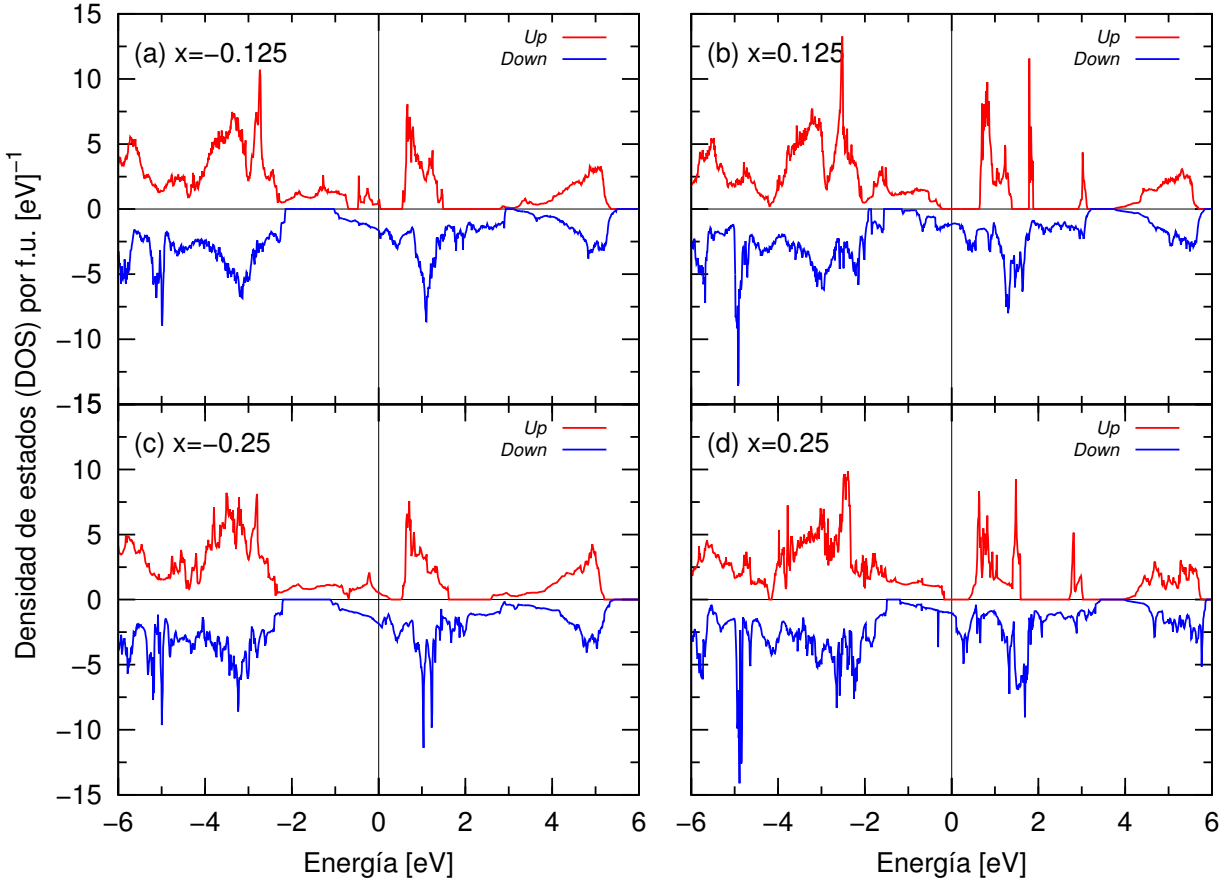


Fig. 4.4.4: (Líneas en color) Densidad de estados total del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el estado fundamental de (a) $x = -0.125$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = -0.25$ y (d) $x = 0.25$. La curva superior (rojo) representa los estados *spin up* y la inferior (azul) los estados *spin down*. La energía en cero es tomada como el nivel de Fermi.

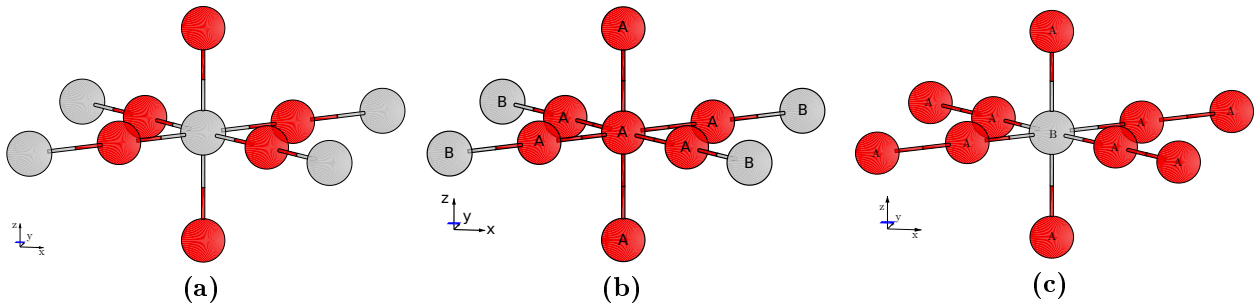


Fig. 4.4.5: Representación de los diferentes sitios en una supercelda de 80 átomos cuando $x = \pm 0.125$. (a) Tipo 1, (b) Tipo 2 y (c) Tipo 3.

itinerantes sobre el nivel de Fermi del Mo en este sitio, que dan como resultado la pérdida de la medio metalicidad en el compuesto.

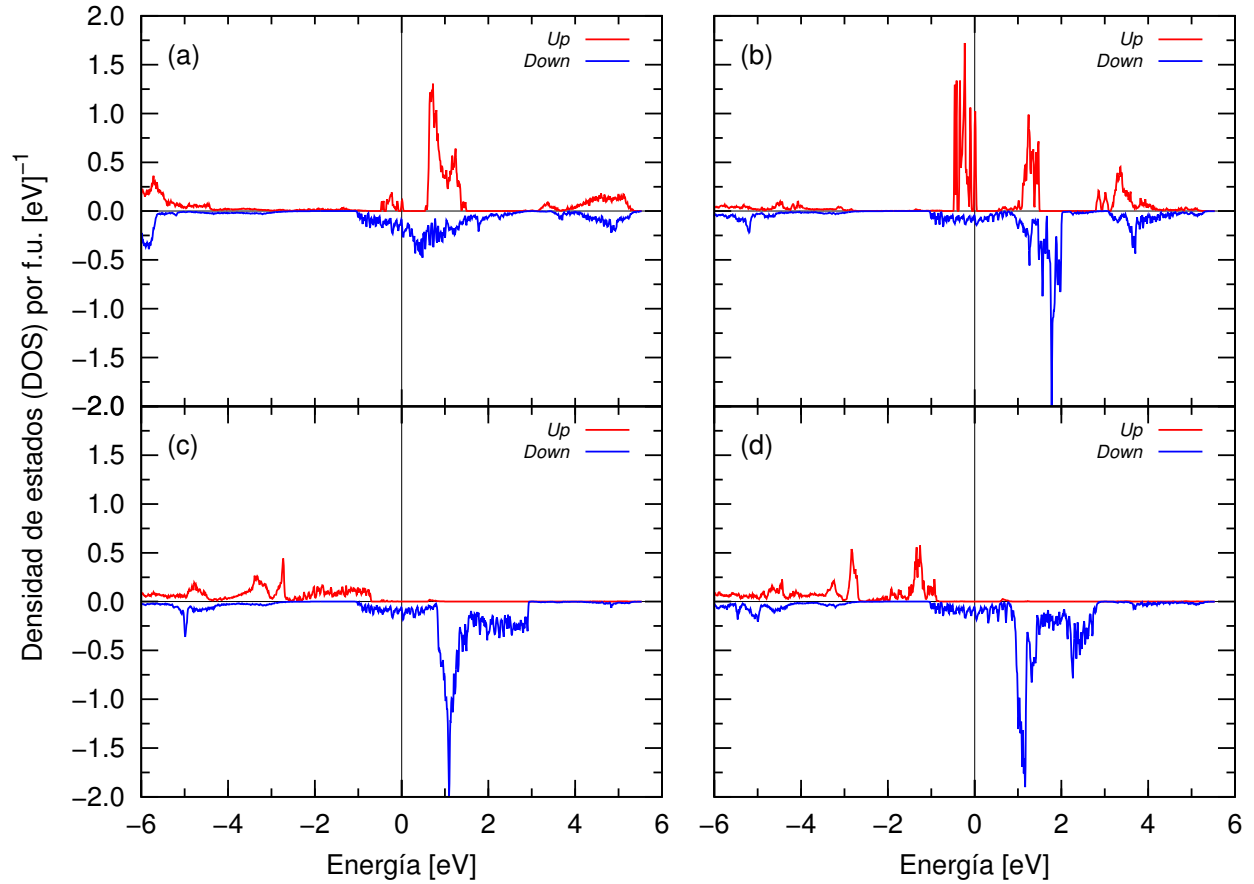


Fig. 4.4.6: Densidad de estados por sitio cuando $x = -0.125$ en el estado fundamental de: (a) 4d Mo Tipo 1, (b) 4d Mo Tipo 2, (c) 3d Fe Tipo 1 y (d) 3d Fe Tipo 3.

Para el caso de los electrones 3d de Fe ubicados en los sitios Tipo 1 y Tipo 3 de la estructura de 40 átomos con $x = -0.125$, se presentan las densidades de estados en las Figs. 4.4.6(c) y (d), respectivamente. Comparando el aporte de los 3d de Fe con la densidades de estados de los 4d de Mo, se puede decir que el aporte de estados al nivel de Fermi de los 3d de Fe en la banda *spin up* es nula en esta composición, de tal forma que la pérdida de la medio metalicidad se debe exclusivamente a los electrones itinerantes 4d del Mo.

A continuación, en la Fig. 4.4.7, se muestran las densidades de estado de electrones 4d del Mo y 3d del Fe en los sitios Tipos 1, 3 y 1, 2 respectivamente (ver Figs. 4.4.5) cuando $x = +0.125$, es decir, cuando el sistema se enriquece en Fe. Se puede decir a partir de las Figs. 4.4.7(a,b) que los electrones 4d del Mo aportan estados por encima del nivel de Fermi sin afectar el carácter medio metálico, mientras que los estados 3d del Fe en sitios Tipo 1

comienzan a cerrar la brecha en el nivel de Fermi y los del Tipo 2 tienen mayores aportes por encima con energías de 2 eV y 3 eV que se aprecian notablemente en la Fig. 4.4.4(c). Estos efectos pueden ser consecuencia de las energías de intercambio $U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 3$ eV y $U_{\text{Mo}}^{\text{eff}} = 1$ eV, que dan cuenta de las interacciones ferromagnéticas de sitio. El gap en este caso es de 0.55 eV para $x = 0.125$, permitiendo que el material mantenga el carácter medio metálico en esta composición.

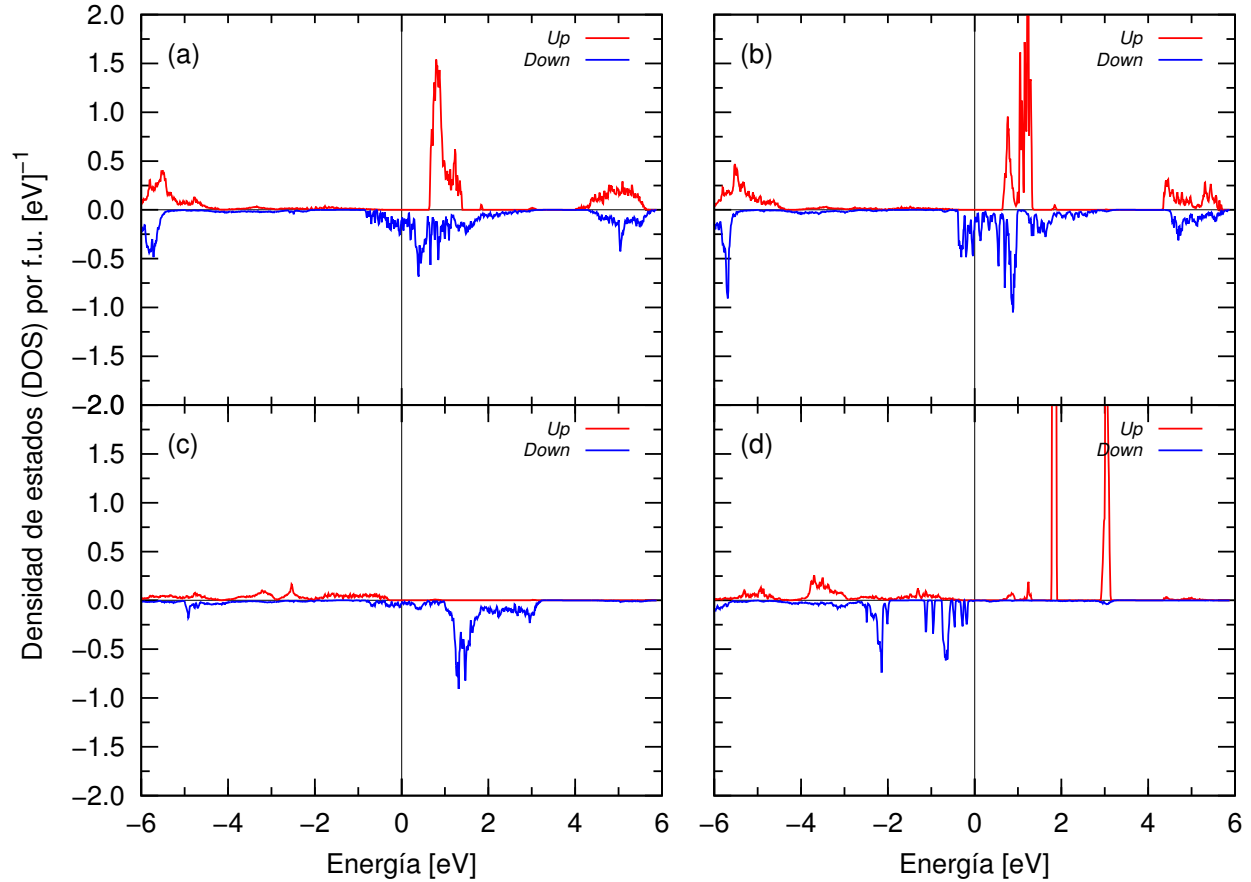


Fig. 4.4.7: Densidad de estados por sitio cuando $x = 0.125$ en el estado fundamental de: (a) 4d Mo Tipo 1, (b) 4d Mo Tipo 3, (c) 3d Fe Tipo 1 y (d) 3d Fe Tipo 2.

Otra característica importante del compuesto no estequiométrico $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ cuando se varía la composición (x), es la variación de las distancias medias entre Fe–O, Mo–O y Fe–Mo (ver tabla 4.4.1). En el régimen $x < 0$ los cálculos del estado fundamental muestran un aumento mayoritario de $d_{\langle\text{Fe-O}\rangle}$ comparada con la $d_{\langle\text{Mo-O}\rangle}$ desde $x = 0$ hasta $x = -0.75$ debido a la disminución de sitios con Fe; el aumento en este intervalo para $d_{\langle\text{Fe-O}\rangle}$ es de 0.104 Å, mientras que para $d_{\langle\text{Mo-O}\rangle}$ es de 0.076 Å. Podemos decir entonces que el aporte

de electrones itinerantes a los estados *spin up* y la pérdida de medio metalicidad en este régimen es un efecto de la poca separación de los sitios de Mo con los oxígenos, facilitando la hibridación de electrones 4d del Mo con los estados 2p del oxígeno. Por el contrario en el régimen $x > 0$ entre $x = 0$ y 0.25 la variación de $d_{\langle\text{Fe-O}\rangle}$ es de 0.011 \AA y la de $d_{\langle\text{Mo-O}\rangle}$ es de 0.029 \AA , debilitando de esta forma el aporte de electrones itinerantes a la banda *spin up* y permitiendo que el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ mantenga su carácter medio metálico.

| Com. (x) | -1.0 | -0.75 | -0.5 | -0.25 | -0.125 | 0.0 | 0.125 | 0.25 |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| $d_{\langle\text{Fe-O}\rangle} (\text{\AA})$ | – | 2.035 | 1.968 | 1.945 | 1.937 | 1.931 | 1.937 | 1.942 |
| $d_{\langle\text{Mo-O}\rangle} (\text{\AA})$ | 2.039 | 2.010 | 1.973 | 1.978 | 1.974 | 1.934 | 1.956 | 1.963 |
| $d_{\langle\text{Mo-Fe}\rangle} (\text{\AA})$ | – | 4.045 | 3.941 | 3.923 | 3.911 | 3.865 | 3.893 | 3.905 |

Tabla 4.4.1: Distancias media de enlaces catión–oxígeno y catión–catión.

4.4.1. Propiedades magnéticas

Los momentos magnéticos totales (μ_T) en el estado fundamental calculados para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se muestran en la tabla 4.4.2. Se encontró que las estructuras magnéticas para $x \leq 0$ están en estados ferromagnético (FM), mientras que las estructuras magnéticas para $x = 0.125$ y 0.25 están en estados ferrimagnéticos (FIM); es decir los espines de Fe están alineados ferromagnéticamente si el Fe está correctamente alineado y antiferromagnéticamente si el Fe ocupa un sitio de Mo. En la Fig. 4.4.8 se muestran los resultados de μ_T , donde se puede ver el comportamiento creciente lineal debido al aumento de sitios de Fe alineados correctamente entre $x = -1.0$ y 0.0 , donde el momento magnético alcanza el valor máximo conocido de $4.0 \mu_B$ coincidiendo con el trabajo de *Suarez et al.* [12] y a partir de esta composición empieza a decrecer conforme aumentan los sitios de Fe. La discrepancia entre los valores experimentales y teóricos de la μ_T son debidas a la formación de antisitios (AS) o desorden en el sistema real [37].

| Com. (x) | -1.0 | -0.75 | -0.5 | -0.25 | -0.125 | 0.0 | 0.125 | 0.25 |
|-----------------|------|-------|------|-------|--------|-----|-------|------|
| $\mu_T (\mu_B)$ | 0.0 | 1.65 | 2.41 | 3.21 | 3.69 | 4.0 | 3.75 | 3.51 |

Tabla 4.4.2: Momentos magnéticos totales calculados para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo $-1 \leq x < 1/3$.

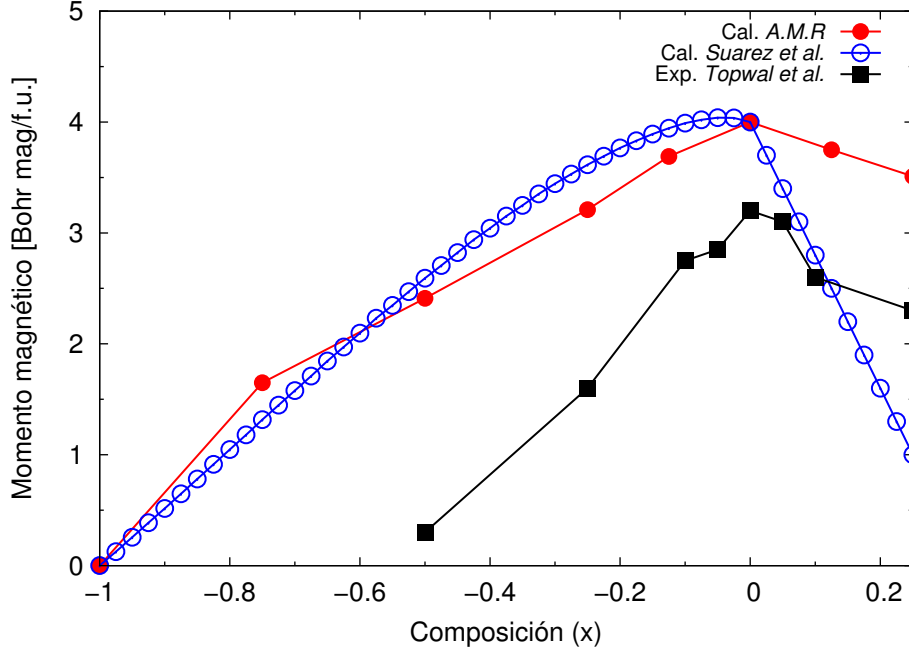


Fig. 4.4.8: (Líneas en color) Momento magnético por f.u. en todo el intervalo $-1 \leq x \leq 0.25$ donde se muestran en círculos rellenos rojo el momento magnético calculado en el estado fundamental, en círculos azules el calculado analíticamente por *J.R. Suarez et al.*[12] y en cuadros el experimental de *Topwal et al.* [10].

Se puede notar también que la distancia $d_{(\text{Mo-Fe})}$ (ver tabla 4.4.1), la cual tiene una variación media de 0.18 \AA , disminuye cuando x se acerca a cero, así como incrementa el μ_T . En tal sentido, el incremento y disminución de μ_T muestra la fuerte interacción de súper-intercambio antiferromagnético (AFM) entre los Fe correctamente alineados y los Fe antiparalelos. Además, el momento magnético del Mo en los sitios de Fe para el caso $x \leq 0$, está fuertemente influenciado por el número de átomos de Fe que son primeros vecinos, entre mayor sea el número de Fe que son primeros vecinos del Mo mayor será el momento magnético absoluto en los sitios de Mo. De la misma forma, el momento magnético absoluto de los Mo correctamente ubicados cuando $x \geq 0$ está influenciado por el número de átomos de Mo o Fe que son primeros vecinos. Notemos que el momento magnético local de un elemento está determinado por dos factores: la ocupación de las bandas *spin up* y *spin down* correspondientes y la hibridación de estados con otros ocupados o desocupados, específicamente entre los estados 3d del Fe y los 4d del Mo. Como se puede observar en las Figs. 4.4.4 los estados 4d del Mo ocupan el canal *spin up* en el nivel de Fermi cuando $x < 0$ y aparecen estados 3d del Fe cuando $x > 0$ donde aumenta el número de Fe que son primeros vecinos del Mo causando interacciones AFM entre los sitios de Fe.

4.4.2. Propiedades magnéticas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con desorden

Debido a la dificultad de controlar los procesos de formación de defectos de antisitios (AS) se ha propuesto el estudio de los sistemas no estequiométricos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x < 1/3$) y así entender cómo se modifican sus propiedades al compararlas con el sistema ideal estequiométrico ($x = 0$). Dado que la reducción en el momento magnético es debida solamente al acoplamiento antiferromagnético de pares de Fe cuando se generan enlaces Fe–O–Fe por tales AS, entonces se puede suponer que la banda de conducción retiene su polarización. El desorden de AS y sus efectos en la banda de conducción no son sólo importantes en el contexto de dispositivos tecnológicos, sino también porque las propiedades de magnetorresistencia de este material son fuertemente influenciadas por estos factores [10].

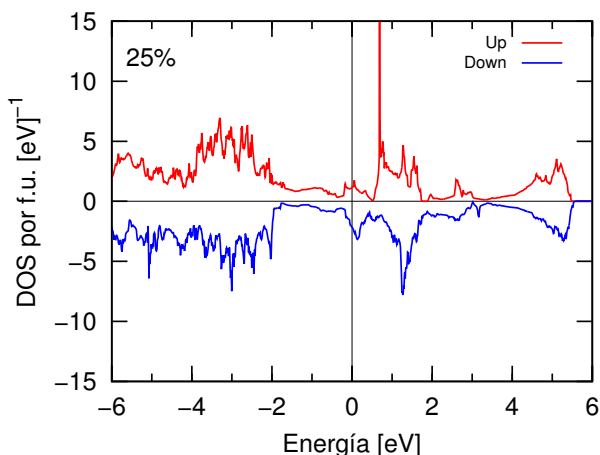


Fig. 4.4.9: Densidad de estados de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($x = 0.0$) con desorden o defectos de antisitios (AS) al 12.5 % y 25 %.

En este caso, se hicieron cálculos de primeros principios GGA+U en el estado fundamental del sistema estequiométrico ($x = 0$), con el propósito de controlar los arreglos atómicos en los sitios de la red tridimensional, preparando superceldas de 40 y 80 sitios como se detalló en la sección 4.3 (ver Figs. 4.3.1) y crear antisitios en todas las configuraciones posibles, de esta manera se busca sistemáticamente hasta encontrar la estructura más probable y poder calcular la densidad de estados, junto con las demás propiedades físicas que nos interesan.

En la Fig. 4.4.9 se muestran los resultados de la densidad de estados en el estado fundamental de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con desorden correspondiente al 25%. Nótese que los

sistemas en cuestión pierden su carácter medio metálico con la formación de un AS, debido a que los estados *spin up* del Mo comienzan a solaparse sobre el nivel de Fermi, tal como sucede con los sitios de Mo y Fe en el canal *spin down* en acuerdo con los resultados de *J.R. Suarez et al.* [12]. El momento magnético total (μ_T) es de 2.98 y 2.22 μ_B por fórmula unitaria con 12.5% y 25% de desorden respectivamente. Experimentalmente se sabe que el momento magnético es de 3.2 μ_B aproximadamente [10], mostrando en efecto, la dependencia del momento magnético del sistema con los defectos de antisitio.

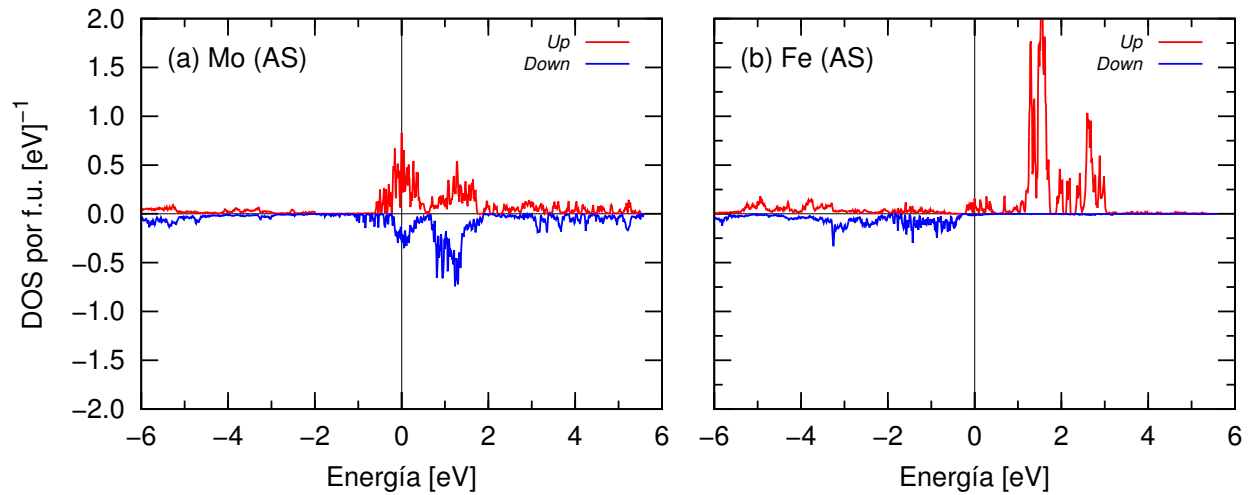


Fig. 4.4.10: Densidad de estados por sitio en el estado fundamental de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($x = 0.0$) desordenada al 25%. (a) Mo, (b) Fe.

En la Fig. 4.4.10 se muestran las densidades de estados de los antisitios en una supercelda de 40 átomos para tener el 25% de desorden, en su posición cristalográfica el Mo tiene primeros vecinos Mo formando un plano y perpendicular a éste sus primeros vecinos son Fe (ver Fig. 4.4.11(a)); en el caso del Fe sus primeros vecinos son Fe formando un plano y perpendicular a éste tiene Mo (ver Fig. 4.4.11(b)). Se puede ver que el Mo es quien aporta la mayor parte de electrones itinerantes, siendo que mantiene estados sobre el nivel de Fermi; sin embargo, es de notar también que debido al acoplamiento antiferromagnético del antisitio de Fe aparecen estados accesibles para espines *up* sobre el nivel de Fermi promoviendo el transporte de carga sobre el canal de estados *spin up*.

En resumen, se consideraron sitios fuertemente correlacionados donde los $3d^5$ de Fe están muy localizados ($S = 5/2$) y los $4d^1$ del Mo son itinerantes ($S = 1/2$). Los cinco orbitales d del Fe están ocupados en uno de los canales y los electrones itinerantes que aportan los Mo

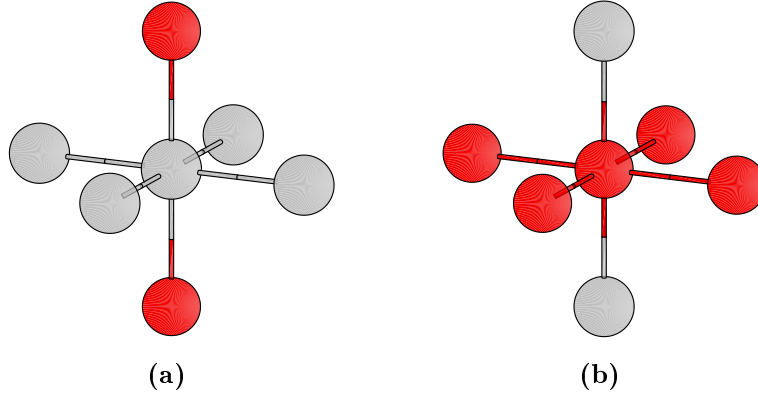


Fig. 4.4.11: Representación de antisitios formados por el intercambio de (a) 4d Mo y (b) 3d Fe, en una supercelda de 40 átomos para un desorden equivalente al 25 %.

pueden saltar a los sitios de Fe sólo con una orientación antiparalela con respecto al espín localizado. Es claro, a partir de la discusión presentada anteriormente, que la polarización de cada sitio de Mo depende de los Fe primeros vecinos que tenga y su espín localizado ya sea sitio o antisitio. En el caso, $x = 0$ completamente ordenado, los saltos dominados por el intercambio entre pares Fe–Mo permiten el transporte de carga; sin embargo, si se tienen en cuenta defectos de antisitios o desorden los sitios de Fe formarán enlaces Fe–O–Fe con ángulos de 180° y acoplados antiferromagnéticamente. Mientras que en el régimen $x \leq 0$ el momento magnético se comporta de manera creciente con la variación de x principalmente porque el número de momentos localizados aumenta y todos los Fe están acoplados ferromagnéticamente. En el régimen $x \geq 0$, el momento magnético es decreciente conforme varía x porque aumenta el número de sitios de Fe formando ángulos de 180° en enlaces Fe–O–Fe y acoplados antiferromagnéticamente.

Hemos estudiado entonces, los efectos sobre la medio metalicidad y magnetización de saturación cuando se varía la composición o se consideran defectos de antisitio en el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. Vimos que el material experimenta una transición de un estado en el cual se comporta como un metal normal cuando $x = -1$, es decir, tenemos el sistema SrMoO_3 ; pasando al estado medio metálico cuando $x \geq 0$, es decir, el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ comienza a saturarse de Fe mientras que pierde Mo. El comportamiento magnético y de conducción está íntimamente acoplado, cuando los momentos magnéticos no están alineados (metal), los electrones transfieren toda la carga entre ellos independientemente de su orientación y si el momento magnético está alineado con el campo aplicado (medio metal) existe transferencia por uno de los dos canales solamente. Por otro lado, el método de aproximación está en

acuerdo con otros resultados teóricos, mostrando las discrepancias en la magnetización de saturación experimental debida principalmente a la formación de cadenas antiferromagnéticas que aportan estados sobre el nivel de Fermi. En este sentido, las variaciones, ya sean de composición o por defectos de antisitio, rompen el carácter medio metálico volviendo el material conductor por los dos canales de espín. Un refinamiento en el porcentaje de desorden podría acercarnos al valor experimental de magnetización de saturación conocido de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y de esta forma buscar alternativas que conduzcan al mejor entendimiento de sus propiedades físicas.

Conclusiones

Con la implementación de técnicas *ab initio* o de primeros principios que usan el funcional de densidad, simulamos el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo $-1 \leq x < 1/3$, para obtener los correspondientes parámetros estructurales. Se pudo establecer a partir de las configuraciones propuestas, que la estructura cristalina más probable es cúbica, manteniendo parámetros de red iguales y ángulos internos de 90° . Con la variación de la composición, es decir, desde un sistema deficiente de Fe hasta un sistema con exceso de Fe, el sistema cambia linealmente los parámetros de red; sin embargo, los cálculos en el estado fundamental discrepan de los resultados experimentales. Debido tal vez a las propiedades de bulto, las cuales no se tomaron en cuenta para los cálculos en el estado fundamental.

Encontramos que para $x = -1$ el compuesto ordenado $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se comporta como un metal, en donde no existe medio metalicidad. Por otro lado, cuando $x = 0$ encontramos la formación de un gap de 1.06 eV sobre el nivel de Fermi para uno de los estados de espín (*spin up*), mostrando que los electrones itinerantes con momento magnético orientado en la dirección de la magnetización son dispersados, mientras que los estados *spin down* permiten el tránsito de portadores de carga sobre el nivel de Fermi, en acuerdo con resultados conocidos.

Se pudo comprobar que el comportamiento medio metálico de la doble perovskita ordenada $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ es una propiedad sensible a la variación estequiométrica cuando $x < 0$. En el caso de $x = -0.125$ por ejemplo, se encontraron estados 4d Mo disponibles para electrones portadores de carga en el nivel de Fermi, que rompen el carácter aislante de los estados *spin up*. Por el contrario, para $x > 0$ se mantiene la doble metalicidad aunque con una disminución en el gap. Esto podría deberse a saltos, es decir, fenómenos de intercambio entre pares Fe–Fe, que favorecen el acoplamiento entre los iones de la misma subred.

Nuestra aproximación con correlación en el Fe y Mo, en todo el intervalo ($-1 \leq x < 1/3$), muestra un buen acuerdo con los resultados teóricos reportados por el grupo de *Suarez et al.* [12], siendo que comprobamos la aparición de estados *spin up* por encima y por debajo del nivel de Fermi, como resultado de la introducción del parámetro U_{eff}^{Mo} que no aparecen en el trabajo de *Zhu et al.* [38].

Bibliografía

- [1] C. Felser, Fecher G. H., and Balke B. Spintronics: A challenge for materials science and solid state chemistry. *Angew. Chem. Int.*, **46**, 668–699 (2007).
- [2] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, octava edición edition, 2012.
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331–2333 (1993).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and Chen. Thousand-fold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, **264**, 413–415 (1994).
- [5] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, **395**, 677–680 (1998).
- [6] R. Rodriguez. Spintronica: el futuro de los componentes tecnológicos, 42–44 (2008).
- [7] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, **39**, 4828–4830 (1989).
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472–2475 (1988).
- [9] Duncan W. B., Dermot O., and Richard I. W., editors. *Functional oxides*. 2010.

- [10] D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, and M. Avignon. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0.25$). *Phys. Rev. B*, **73**, 094419 (2006).
- [11] T. Saha-Dasgupta and D. D. Sarma. *Ab initio* study of disorder effects on the electronic and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, **64**, 064408 (2001).
- [12] J. R. Suárez, F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 1/3$). *Eur. Phys. J. B*, **84**, 53–58 (2011).
- [13] E Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge university press, (2003).
- [14] E. Lipparini. *Modern many-particle physics*. World scientific, primera edición edition, (2003).
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 395502 (19pp) (2009).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **136**, 864–871 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133–1138 (1965).
- [18] N. D. Mermin. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. A*, **137**, 1441–1443 (1965).
- [19] R. M. Martin. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [20] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566–569 (1980).
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048–5079 (1981).
- [22] D. C. Langreth and M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, **28**, 1809–1834 (1983).

- [23] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, **44**, 943–954 (1991).
- [24] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of *d* impurities in Rb. *Phys. Rev. B*, **50**, 16861 (1994).
- [25] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B*, **71**, 035105 (2005).
- [26] A. Altland and B. Simons. *Condensed matter field theory*. Cambridge university press, second edition edition, (2010).
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, and M. A. Korotin. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, **48**, 16929–16934 (1993).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396–1396 (1997).
- [29] E. Warren and Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, **9**, 115–197 (1989).
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 395502 (19pp) (2009).
- [31] J. D. Pack and H. J. Monkhorst. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **16**, 1748–1749 (1977).
- [32] N. A. Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, second edition (2010).
- [33] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, **40**, 3616–3621 (1989).
- [34] S. de Gironcoli. Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, **51**, 6773–6776 (1995).

- [35] C. Howard, B. J. Kennedy, and P. M. Woodward. Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallogr. B*, **59**, 463–471 (2003).
- [36] R. Agarwal, Z. Singh, and V. Venugopal. Calorimetric investigations of SrMoO₃ and BaMoO₃ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **282**, 231–235 (1999).
- [37] R. Allub, O. Navarro, M. Avignon, and B. Alascio. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Physica B: Condensed Matter*, **320**, 13–17 (2002).
- [38] X. F. Zhu, Q. F. Li, and L. F. Chen. First-principles study of the electronic and magnetic properties of Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 075218 (2008).

Magnetorresistencia Gigante

Los electrones tienen carga y un espín los cuales fueron considerados de forma separada hasta hace unas décadas. En la electrónica convencional, las cargas están manipuladas por campos eléctricos y los espines son ignorados. Otro tipo de tecnología clásica es el almacenamiento magnético, que usa el espín sólo a través de su respuesta macroscópica magnetizando un material ferromagnético. Este panorama comenzó a cambiar en 1988 cuando el descubrimiento de la Magnetorresistencia gigante (GMR) de multicapas magnéticas (*Baibich et al.*, 1988; *Binash et al.*, 1989) [8, 7] abrió el camino hacia el control eficiente del movimiento de los electrones, cuando se actúa sobre los espines a través de la orientación de la magnetización. Esto disparó rápidamente el desarrollo de un nuevo campo de investigación y tecnología que hoy se llama la espintrónica y, como en la GMR, explota la influencia del espín en la movilidad de los electrones de materiales ferromagnéticos. La GMR fue el primer paso en el camino de la explotación del control de corrientes cuando se influye sobre el espín. Su aplicación en cabezas de lectura de discos duros ha contribuido enormemente al importante aumento en la densidad de almacenamiento de información, permitiendo mayor capacidad de los discos duros actuales.

El efecto de la GMR está basado en la idea de la conducción eléctrica en metales ferromagnéticos. Los electrones de conducción en metales ferromagnéticos experimentan una dispersión dependiendo de su momento magnético microscópico de espín. Esto significa que los electrones que tienen una orientación de espín específico se dispersan menos y de esta forma conducen más que aquellos con la orientación de espín opuesta. Esta asimetría en el espín de los electrones de conducción se amplifica mayormente cuando se combinan capas de metales ferromagnéticos y no-magnéticos para formar válvulas de espín en las que la resistividad eléctrica se vuelve muy sensible bajo campos magnéticos aplicados.

En la Fig. A.0.1 se representa un sistema compuesto por dos capas metálicas ferromagnéticas separadas por una capa delgada de un metal no-magnético. Supongamos inicialmente que se aplica un campo magnético paralelo en ambas capas ferromagnéticas, entonces los electrones transitarán libremente por todo el sistema; pero si en una de ellas se cambia la dirección del campo, los electrones cuyo momento magnético sea paralelo al campo aplicado, encontrarán una resistencia para poder transitar siendo dispersados. Es en este sentido que la GMR adquiere importancia, ya que a mayor resistencia más sensible puede ser el dispositivo de selección que se desarrolle.

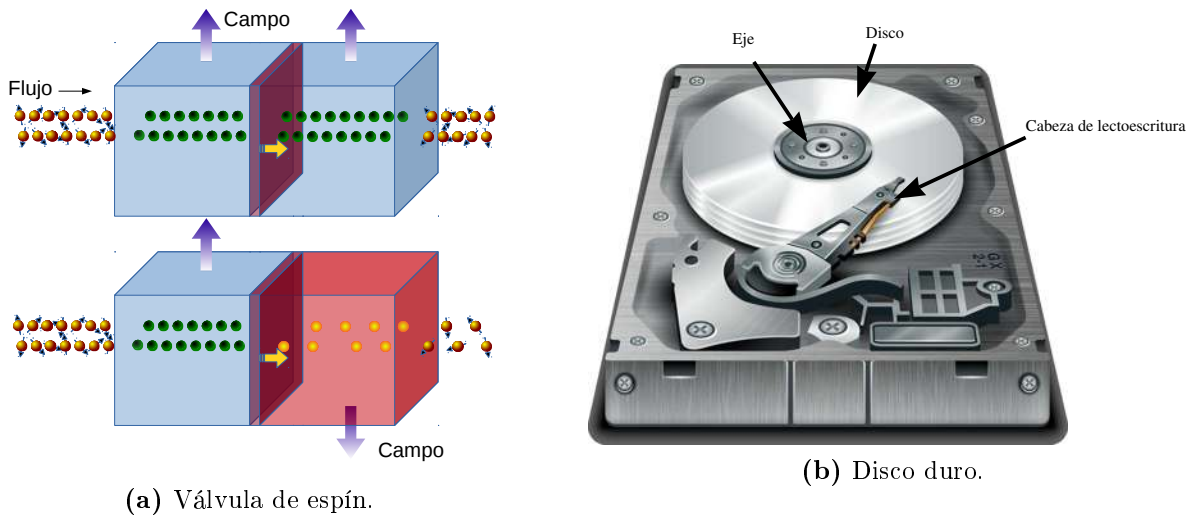


Fig. A.0.1: (a) Representación esquemática del efecto de magnetorresistencia en capas metálicas. En la parte superior se aplica un campo en todo el material y un flujo de electrones que transporta carga, transita libremente por el material y en la parte inferior una de las capas tiene un campo antiparalelo, los electrones con espín paralelo al campo serán dispersados. (b) Disco duro, donde se ha etiquetado la cabeza de lectoescritura, la cual contiene en el extremo una válvula de espín.

Quantum Espresso: Ejemplo Archivo de entrada

```
&control
  restart_mode = 'from_scratch' ,
  pseudo_dir = '../',
  outdir = './tmp',
  prefix = 'sfmo',
  etot_conv_thr = 1.0D-8 ,
/
&system
  ibrav = 1, celldm(1) = 14.6532,
  nat = 20, ntyp = 5, nspin = 2,
  ecutwfc = 50,
  occupations = 'smearing', smearing = 'mp', degauss = 0.02,
  starting_magnetization(2) = 1,
  starting_magnetization(3) = -1,
  lda_plus_u = .TRUE.
  Hubbard_U(2) = 3.0,
  Hubbard_U(3) = 3.0,
  Hubbard_U(4) = 1.0,
/
&electrons
  mixing_beta = 0.3 ,
/
```

ATOMIC_SPECIES

```
Sr 87.620 Sr.pbe-nsp-van.UPF
Fe1 55.845 Fe.pbe-nd-rrkjus.UPF
Fe2 55.845 Fe.pbe-nd-rrkjus.UPF
Mo 95.940 Mo.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.UPF
O 15.940 O.pbe-rrkjus.UPF
```

ATOMIC_POSITIONS (alat)

```
Fe1 0.000000000 0.000000000 0.000000000
Fe1 0.490943736 0.490943736 0.000000000
Mo 0.490943736 0.000000000 0.000000000
Fe2 0.490943736 0.490943736 0.490943736
Sr 0.254624753 0.254624753 0.727262718
Sr 0.727262718 0.254624753 0.727262718
Sr 0.254624753 0.727262718 0.727262718
Sr 0.727262718 0.727262718 0.727262718
O 0.490943736 0.734430863 0.000000000
O -0.000000000 0.247456608 0.490943736
O -0.000000000 0.734430863 0.490943736
O 0.490943736 -0.000000000 0.247456608
O 0.490943736 0.000000000 0.734430863
O 0.734430863 -0.000000000 0.490943736
O 0.734430863 0.490943736 0.000000000
O 0.736427578 0.490943736 0.490943736
O -0.000000000 0.490943736 0.247456608
O 0.490943736 0.490943736 0.245459893
O 0.000000000 0.490943736 0.734430863
O 0.490943736 0.490943736 0.736427578
```

K_POINTS automatic

```
6 6 6 1 1 1
```

Algunos de los parámetros de las secciones &CONTROL Y &SYSTEM que no hemos discutido antes incluyen:

En la sección de `&CONTROL` tenemos **calculation**: la clase de cálculo que vamos a desarrollar; **restart_mode**: podemos definir aquí si el cálculo empieza ‘`from_scratch`’ o si es un ‘`restart`’; las entradas que terminan con **conv_thr** son umbrales que definimos particularmente en los procesos de minimización que le pedimos al programa, es decir, cuánta precisión queremos en la energía que viene de los cálculos DFT; **outdir**: es el directorio de trabajo donde los pseudo-potenciales y archivos de ‘`restart`’ pueden ser encontrados; **prefix**: es usado para definir la parte inicial del nombre de todos los archivos que contienen información con respecto a la estadística de nuestro sistema.

En la sección de `&SYSTEM` podemos incluir: **nspin**: el tipo de polarización de espín que vamos a tener y la condición de magnetización de sitios de la red cristalina, el número es una de tres posibilidades que brinda el programa; **occupations**: en sistemas metálicos nos permite decirle al programa como debe de ser tratada la metalicidad, es decir, cómo van a ser los estados de ocupación; **smearing**: método de integración para la zona de Brillouin en metales; **degauss**: valor de la propagación de la gaussiana para la integración en la zona de Brillouin.