



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas  
"Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez"*

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

ESTUDIO AB-INITIO DE NUEVOS MATERIALES  
BASADOS EN ÓXIDOS MEDIO METÁLICOS.

## TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

PRESENTA

MCIF. ABDUL MAURICIO REYES USUGA

ASESORES DE TESIS

Dr. en Cs. HÉCTOR IGOR PÉREZ AGUILAR

Dr. en Cs. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ

Morelia, Michoacán, Agosto de 2019



# 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. The ferromagnetic system  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  is considered fundamental to understand the half-metallicity and the Curie temperature in double perovskites family, experimental results in this compound have shown that the addition of itinerant electrons increases the Curie temperature with important effects in its physical properties. In this work, we present the structural, electronic and magnetic properties of the double perovskite  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  ( $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1.0$ ) compound including disorder (12.5 % and 25 %) effects. It is well known experimentally that the effect of substituting divalent ions ( $\text{Sr}^{2+}$ ) by trivalent ions ( $\text{La}^{3+}$ ) in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  is to increase the electronic density at Mo (4d) orbitals and therefore induce disorder at Fe and Mo sites, this kind of disorder is considered in this work. Our results show that the highest disorder considered in this study (25 %) destroys the half-metallicity of the perovskite compound for all La compositions. Also, we propose a systematic method to compute exchange correlation parameters to describe ferro to antiferromagnetic transitions and found the Curie temperature approximation.

We built crystalline double perovskite structures of 20, 40 and 80 atoms, using the Generalized Gradient Approximation with relativistic scalar pseudopotentials Perdew-Burke-Ernzerhof into the Density Functional Theory. To carry out the work mentioned above we used the Quantum Espresso codes. By relaxation structure of supercells, we obtained the lattice parameters and volume. Besides we done a Density of States calculations to describe the electronic and magnetic properties of each composition system.

**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. El sistema ferromagnético  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se considera fundamental para entender la medio metalicidad y la temperatura de Curie en la familia de las dobles perovskitas, resultados experimentales de estos compuestos han mostrado que la adición de electrones itinerantes aumenta la temperatura de Curie, con importantes efectos en las propiedades físicas. En esta tesis mostramos las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  ( $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ ) y con defectos de antisitio al 12.5% y 25%. Se sabe experimentalmente que los efectos de sustituir iones divalente ( $\text{Sr}^{2+}$ ) por trivalentes ( $\text{La}^{3+}$ ) en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  aumenta la densidad electrónica en los orbitales Mo (4d) y de esta forma se induce el intercambio entre los iones Fe/Mo. Nuestros resultados muestran que mientras el desorden sea alto (25%) se destruye la medio metalicidad en todas las composiciones consideradas. También se propuso un método autoconsistente para calcular los parámetros de intercambio y correlación, para describir la transición ferro antiferromagnética y encontrar de forma aproximada la temperatura de Curie.

Se contruyeron estructuras cristalinas con ordenamiento de doble perovskita de 20, 40 y 80 átomos, usando la aproximación de gradiente generalizado con pseudopotenciales escalares relativistas del tipo Perdew-Burke-Ernzerhof dentro de la teoría del funcional de densidad. 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.

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



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. La doble perovskita <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>5</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	5
<b>2. Descripción de sistemas electrónicos</b>	<b>9</b>
2.1. Cálculos ab-initio . . . . .	9
2.1.1. El Hamiltoniano del sólido . . . . .	9
2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	11
2.1.3. Densidad como variable básica . . . . .	11
<b>3. Teoría del funcional de densidad</b>	<b>13</b>
3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
3.2. Ansatz de Kohn-Sham . . . . .	17
3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado . . . . .	18
3.3.1. Parámetros de interacción efectivos en el método LDA+U . . . . .	19
3.4. Ondas planas y pseudo-potenciales . . . . .	21
3.5. Quantum Espresso . . . . .	22

---

<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
4.1. Sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ desordenado . . . . .	25
4.1.1. Metodología . . . . .	25
4.1.2. Análisis y discusión . . . . .	27
4.2. Sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ ordenado . . . . .	32
4.2.1. Metodología . . . . .	32
4.2.2. Análisis y discusión . . . . .	33
4.3. Sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ desordenado . . . . .	38
4.3.1. Metodología . . . . .	38
4.3.2. Resultados y discusión . . . . .	38
4.4. Temperatura de Curie en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	41
4.4.1. Metodología . . . . .	43
4.4.2. Resultados y discusión . . . . .	44
<b>5. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>A. Quantum Espresso: Ejemplo Archivo de entrada</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>53</b>

# Introducción

Los óxidos de metales de transición forman un interesante y amplio campo de estudio en la física del estado sólido, no sólo por la variedad de propiedades físicas que se encuentran sino también por la aplicación tecnológica que pueden tener. Entre las propiedades físicas más importantes se pueden incluir la superconductividad, ferromagnetismo, magnetorresistencia, medio metalicidad, catálisis, propiedades ópticas no lineales, ferroelectricidad y propiedades multiferroicas, todas ellas de profundo interés y de donde se abren nuevas líneas de investigación continuamente. Entre las líneas de investigación que crecen rápidamente se tiene a la magnetoelectrónica o espintrónica, que es el objetivo principal de esta tesis, donde se quiere encontrar compuestos que cumplan ciertos aspectos esenciales que permitan diseñar y fabricar dispositivos que aprovechen dichas características.

Un electrón tiene dos propiedades fundamentales, la carga y el espín. En la mayoría de los estudios realizados dentro de la física de la materia condensada se ha considerado fundamentalmente la carga del electrón. Por otro lado, se tiene el magnetismo, que es originado por el espín del electrón. El desbalance en los espines electrónicos son la razón de porque átomos individuales poseen momentos magnéticos locales, es decir, si se tienen acoplamientos de intercambio entre los momentos magnéticos de átomos vecinos, a bajas temperaturas se puede formar un orden magnético característico de la escala macroscópica. Si el signo del acoplamiento es positivo, los momentos magnéticos estarán alineados paralelos entre ellos (ferromagnetismo) y si es negativo, estarán antiparalelos (antiferromagnetismo). La temperatura crítica de un material ferromagnético se llama temperatura de Curie ( $T_C$ ) y la de un material antiferromagnético temperatura de Néel ( $T_N$ ). Antes del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR), las investigaciones sobre la carga y espín del electrón se consideraban independientes una de la otra, prestando poca atención a la correlación entre estos dos atributos: carga y espín [1].

La magnetorresistencia (MR) es un término usado para definir el cambio de la conductividad eléctrica debido a la presencia de campo magnético. Se conocen variedades de efectos de la MR, donde sus características dependen del material, por ejemplo, en metales, semiconductores y materiales aislantes.

---

En 1993 von Helmut et al. [2] y tiempo después Jin et al. [3] reportaron una magnetorresistencia muy alta en un tipo de perovskitas, a la cual llamaron magnetorresistencia colosal. Normalmente, 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 las perovskitas 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 gigante pertenecen a la familia de las perovskitas. En 1998, Kobayashi *et al.* [4] 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 esta tesis nos enfocaremos en el estudio de algunas propiedades físicas básicas de las dobles perovskitas del tipo  $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ , como potenciales candidatas para ser usadas en magnetoelectrónica o espintrónica. Particularmente, se estudiará en el estado fundamental el sistema con estructura doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  pura y dopada con La, teniendo en cuenta efectos de intercambio y correlación electrónica en el Fe y Mo. Se sabe, por trabajos previos, que falta estudio sobre estos sistemas y en este sentido todavía se busca una descripción completa del origen microscópico y comportamiento magnético de ellas, ya que existe una discrepancia entre la magnetización de saturación en muestras preparadas y la esperada de  $4\mu_B$  por fórmula; esto debido principalmente a la presencia de defectos de antisitio, donde un ión de Fe y un Mo intercambian sus posiciones cristalográficas. La magnetorresistencia colosal tiene como aplicación inmediata incrementar de forma dramática la capacidad de almacenamiento de información en discos duros, sin embargo, el estudio a temperatura ambiente es objeto de análisis actualmente y por ello se propone una metodología para encontrar la diferencia del parámetro efectivo de intercambio entre los estados ferro y antiferro para calcular teóricamente la temperatura de Curie.

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 basandonos. 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  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  desordenada al 12,5% y 25%, igualmente los resultados del compuesto ordenado y desordenado dopado con La,  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  ( $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ ). Al final de este capítulo se presenta la metodología y los resultados de los cálculos

aproximados para la temperatura de Curie. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas en esta tesis.

---

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

A continuación se presentan algunos aspectos sobre la magnetorresistencia gigante, colosal y la estructura cristalina de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , además, se describen algunos resultados experimentales de este sistema puro y cuando se dopa. También, hacemos 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 en el siglo pasado, cuando se descubrieron los efectos del transistor de Ge (observado en los laboratorios Bell en diciembre de 1947) 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 (MR), dicho efecto depende del material. Materiales ferromagnéticos con conductancia metálica exhiben efectos de magnetorresistencia anisotrópica (AMR), esto es, la conductancia depende del ángulo entre la corriente eléctrica y la magnetización, donde la resistencia es pequeña si la corriente eléctrica fluye perpendicularmente a la dirección de magnetización y aumenta si es paralela.

El efecto de la magnetorresistencia gigante (GMR) fue descubierto en la década de los 80's por los científicos Peter Grünberg [5] y Albert Fert [6]. 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. [2] y un tiempo después Jin et al. [3] descubrieron un efecto de magnetorresistencia mucho mayor en perovskitas que llamaron magnetorresistencia colosal (CMR). El sistema más estudiado fue la perovskita  $\text{LaMnO}_3$ , de la cual se ha creado toda una familia de manganitas que exhiben CMR. Cuando el La se sustituye parcialmente por cationes del grupo de los alcalinoterreos, el material se vuelve metálico apareciendo una magnetorresis-

tencia gigante. Sin embargo, algunos compuestos eran conocidos desde la década de los 70's [7], 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 despertado recientemente está en la naturaleza de su estructura de bandas y las propiedades de magnetorresistencia colosal que tienen.

Cálculos de la estructura electrónica para el sistema ordenado  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (ver Fig. 1.1) en el estado fundamental han mostrado la formación de un estado medio metálico en su estructura de bandas [4, 8, 9], la banda de espin-*up* tiene una banda prohibida (gap) de energía de 1eV aproximadamente, la densidad de estados con espin-*down* es finita y continua a través del nivel de Fermi. Esto quiere decir que los electrones están completamente polarizados y los estados espin-*down* son los responsables del transporte de carga. Es así como cobran importancia, tanto la temperatura de Curie ( $\sim 415$  K) como la inusual alta polarización de espín que puede mantenerse incluso cerca de la temperatura ambiente, y hacen de este material un potencial candidato para ser usado en dispositivos electrónicos.

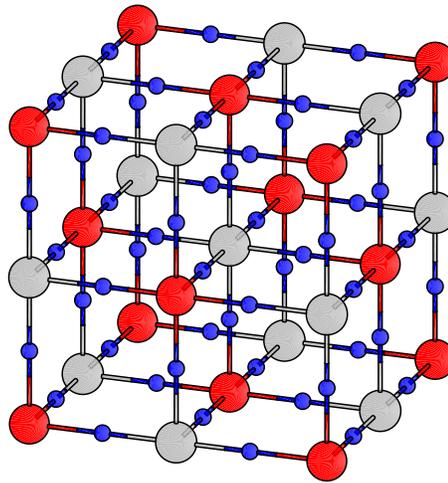


Fig. 1.1: Estructura ordenada del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , donde se muestra una supercelda de 4 fórmulas unitarias. Por simplicidad, se muestran solamente las posiciones cristalográficas con Fe (rojo), Mo (gris) y O (azul). Se pueden notar las posiciones alternadas del Fe y Mo.

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 desorden en el compuesto [10], ya que no se puede tener de forma completa el control de los procesos de desorden internos en la síntesis. Estos defectos se han estudiado por medio de cálculos *ab initio* [8, 9, 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 que la magnetización de saturación se reduce por efectos de la correlación electrónica, aunque el acoplamiento magnético entre vecinos Fe-Fe siga siendo ferromagnético en configuraciones con desorden y con acoplamiento antiferromagnético entre las subredes Fe y Mo.

En contraste, se ha encontrado recientemente que la interacción magnética dominante en la doble perovskita SFMO es ferromagnética [13], implicando que el ordenamiento ferrimagnético no proviene de las interacciones antiferromagnéticas con primeros vecinos. De hecho, es señal de que las interacciones magnéticas no son de superintercambio sino más bien de tipo doble intercambio como se ha encontrado en perovskitas basadas en manganeso. Estudios previos han reportado una correlación entre la resistividad eléctrica y la temperatura de Curie ( $T_C$ ) [14], así como la correlación que se ha encontrado entre la  $T_C$  y los ángulos de enlace Fe-O-Mo [15] que apunta en la misma dirección. También se ha reportado que la sustitución de un ión alcalinoterreo divalente ( $\text{Sr}^{2+}$ ) por un trivalente ( $\text{La}^{3+}$ ), aumentará las distancias interatómicas y el volumen de la celda unitaria, adicionando además, electrones itinerantes que refuerzan la interacción entre iones de Fe y Mo aumentando también la  $T_C$ . Esta sustitución está asociada con el incremento del desorden entre las sobredes Fe/Mo de  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  (SLFMO) [16] reduciendo el momento magnético total. Sin embargo, hacen falta estudios del sistema ordenado y desordenado con dopaje que relacionen los efectos de estos defectos con el rompimiento del carácter de medio metalicidad y la disminución del momento magnético total, junto con la formación de antisitios.

En este sentido nos enfocaremos, en los sistemas ordenados, desordenados y con dopaje, dando tratamiento al problema planteado sobre efectos en la medio metalicidad, las discrepancias en el valor calculado y experimental del momento magnético total y los efectos del dopaje en la formación de antisitios, además se propondrá una metodología para el cálculo de la temperatura de Curie en el sistema ordenado puro. De tal forma se dará un primer tratamiento a sistemas desordenados puros y un segundo tratamiento considerando sistemas ordenados y desordenados con dopaje de La en la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO), ambos incluyendo parámetros de intercambio y correlación electrónica. 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, la 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 en la teoría de la estructura electrónica. 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 [17, 18, 19, 20].

## 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 ecuación 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 donde  $E$  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 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  $2\pi$ ,  $M_I$  es la masa del ión  $I$  y  $m_e$  es la masa de los electrones. Dos electrones con  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_j$  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* [17], 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  $\Psi$  (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 ecuación 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  $\varepsilon_i$  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 ecuación 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 ecuación 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:

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

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 (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)* [17].

# 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 [21, 22], 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 [21, 22], además de los trabajos de Mermin [23]. 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 [22], 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 ecuación (2.4).

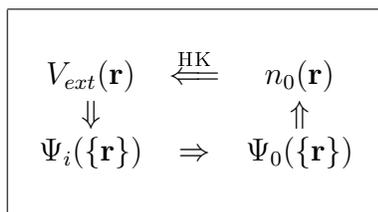


Fig. 1.1: Representación esquemática del Teorema de Hohenberg-Kohn. Las flechas cortas denotan las soluciones usuales de la ecuación de Schrödinger donde el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  determina todos los estados del sistema  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ , incluyendo el estado fundamental  $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$  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 [24].

La Teoría del Funcional de Densidad se basa en dos teoremas establecidos por Hohenberg y Kohn, cuyas relaciones se representan en la Fig. 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  $n_0(\mathbf{r})$  [24].

**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  $n_0(\mathbf{r})$* [24].

**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 [24].

**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 [23] 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 [24].

**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 ecuación 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 ecuaciones (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 ecuación 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 [24].

**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 ecuación (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 [24].

## 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 [22] 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 [25, 26].

---

### 3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado

El primer paso hacia la aproximación local, es considerar el 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 la 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 precondicionamientos a la magnitud de tales gradientes, ha dado lugar al desarrollo de la *aproximación 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 moleculares 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 varias 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 [27], 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, como la metal-aislante, 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 la 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 [24].

### 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 ( $\sigma$ -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 [28, 29], ha permitido estudiar una gran variedad de compuestos fuertemente correlacionados con mejores resultados respecto a LSDA y  $\sigma$ -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) [30] 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 traslape de estados que reduce la energía cinética del salto ( $J$ ) a sitios vecinos, como se muestra en la Fig. 3.2. Por otro lado, los espines paralelos 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.

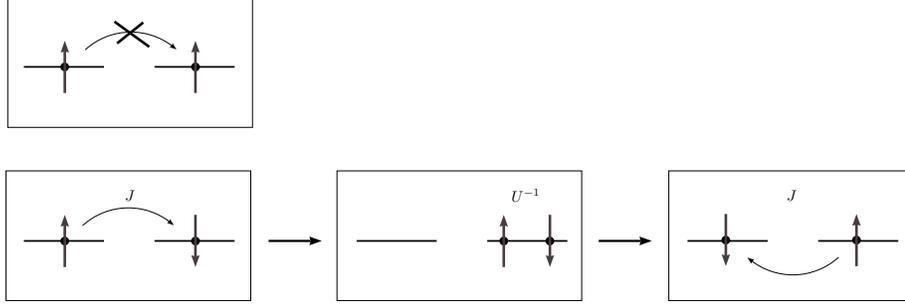


Fig. 3.2: Arriba: hibridación de estados polarizados de espín están prohibidos por el principio de exclusión de Pauli. Abajo: mecanismo de superintercambio en el cual dos espines antiparalelos pueden bajar su energía por medio de un proceso virtual en el que la banda de Hubbard más alta está ocupada [31].

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 [28, 29, 32] 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 ecuación (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 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.* [30].

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<sup>ero</sup> – que la densidad electrónica de Kohn-Sham sea exacta en todas partes y 2<sup>do</sup> – 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 ( $E_{\text{cut}}$ ) que limita automáticamente el número de ondas planas 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 [33].

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, junto con el núcleo, se comportan como un todo, es decir, 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 propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhoff (PBE) [33] 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 [34].

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 pseudo-potenciales [19, 20]. 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 el 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 [35]), 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 unitaria.

**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 pseudo-potenciales.

**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 auto-consistente de la energía será realizada.

# Resultados y discusión

## 4.1. Sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ desordenado

Las discrepancias entre los resultados teóricos y medidas experimentales del momento magnético total en el sistema con estructura doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , se atribuyen a los efectos de desorden generados durante su síntesis. En este trabajo, profundizamos en las repercusiones del desorden catiónico del compuesto ferromagnético mencionado, especialmente en las interacciones de los antisitios de Fe, los cuales comprobamos que se acoplan anti-ferromagnéticamente. Se introdujo un desorden del 12.5% y 25% por medio de sustituciones atómicas y se hicieron cálculos *ab initio* usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA+U), incluyendo términos de interacción de Hubbard  $U_{\text{Fe}}$  y  $U_{\text{Mo}}$  para corregir la aproximación en orbitales tipo d de ambas especies atómicas. Encontramos una magnetización de saturación de  $2.99\mu_B$  y  $2.22\mu_B$  para los sistemas desordenados al 12.5% y 25% respectivamente, lo cual está en acuerdo con experimentos de dispersión magnética de neutrones. Además, se encontró que la media metalicidad se mantiene cuando se considera el sistema desordenado al 12.5%.

### 4.1.1. Metodología

La doble perovskita SFMO se puede representar como una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCC), con grupo espacial  $I4/mmm$  y parámetros de red  $a = b = 5.56850 \text{ \AA}$  y  $c = 7.89722 \text{ \AA}$  [4]. En la figura 1.1a mostramos una supercelda, formada con cuatro fórmulas unitarias. Una subcelda simple con un Sr centrado se muestra en la figura 1.1b.

Los cálculos fueron realizados con la suite de códigos (Open-Source) computacionales para cálculos de estructura electrónica y modelamiento de materiales Quantum Espresso [19, 20], empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y funcionales de intercambio y correlación tipo Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) [33], con

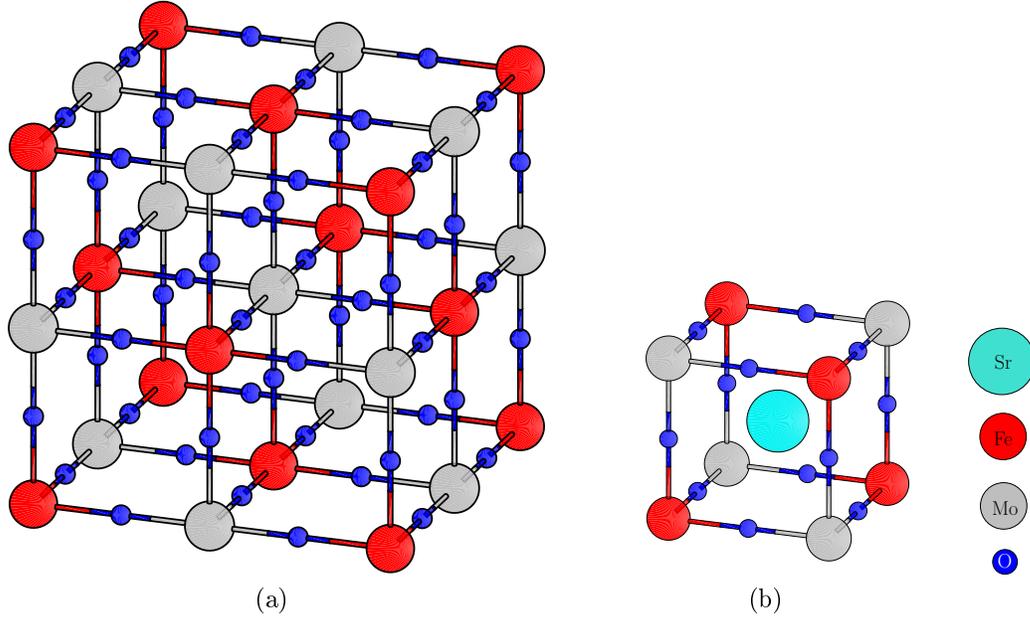


Fig. 1.1: Representación de: (a) Supercelda de 40 átomos de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y (b) átomo de Sr en una subcelda.

pseudo-potenciales ultrasuaves Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [36] para la interacción ion-electrón de los iones  $\text{Fe}(3d)$ ,  $\text{Mo}(4d)$  y  $\text{O}(2p)$  y un pseudo-potencial Vanderbilt (VAN) [37] para el  $\text{Sr}(5s)$ , con electrones débilmente ligados en la valencia. Usamos un conjunto base de ondas para las funciones de onda electrónicas y densidad de carga, con energías de corte de 50 Ry y 200 Ry respectivamente. Se hizo el cálculo de la optimización estructural con la pre-condición cuasi Newtoniana BFGS [19, 20]. Encontramos que la zona de Brillouin electrónica para integración de los cálculos autoconsistentes, converge con una malla uniforme de puntos  $\mathbf{K}$  de  $6 \times 6 \times 6$  y para los cálculos de la densidad de estados una malla uniforme de puntos  $\mathbf{K}$  de  $12 \times 12 \times 12$  con un corrimiento Gaussiano de 0.02 Ry. Usamos la aproximación de gradiente generalizado, la cual permite obtener correctamente el momento magnético del estado fundamental para la doble perovskita SFMO, con una corrección efectiva en el Fe y Mo de  $U_{\text{Fe}} = 3 \text{ eV}$  y  $U_{\text{Mo}} = 1 \text{ eV}$  respectivamente. Las configuraciones desordenadas del sistema SFMO fueron simuladas mediante la introducción de antisitios, esto es, los sitios de Fe y Mo fueron intercambiados. Probamos también los dos casos de polarización de espín del antisitio de Fe, es decir, los casos de acoplamiento paralelo y antiparalelo, buscando la energía más baja del sistema.

Los cálculos se hicieron construyendo superceldas de 8 y 4 fórmulas unitarias. El sistema con 8 fórmulas unitarias corresponde a una supercelda con 80 átomos (figura 1.2a), la cual nos permite introducir desorden hasta del 12.5% (figura 1.2b), con iones de hierro en los siguientes sitios:  $\text{Fe}1(0, 0, 0)$ ,  $\text{Fe}2(0.25, 0.25, 0.5)$ ,  $\text{Fe}3(0.5, 0, 0)$ ,  $\text{Fe}4(0.75, 0.25, 0.5)$ ,  $\text{Fe}5(0.25, 0.75, 0.5)$ ,  $\text{Fe}6(0, 0.5, 0)$ ,  $\text{Fe}7(0.5, 0.5, 0)$ ,  $\text{Fe}8(0.75, 0.75, 0.5)$  y de Mo en:  $\text{Mo}1(0.25, 0.25, 0)$ ,  $\text{Mo}2(0, 0, 0.5)$ ,  $\text{Mo}3(0.75, 0.25, 0)$ ,  $\text{Mo}4(0.5,$

0, 0.5), Mo5(0, 0.5, 0.5), Mo6(0.25, 0.75, 0), Mo7(0.75, 0.75, 0), Mo8(0.5, 0.5, 0.5). El otro caso con 4 fórmulas unitarias es una supercelda de 40 átomos (figura 1.2c), la cual permite introducir hasta 25 % de desorden (figura 1.2d), con los iones de Fe colocados en los siguientes sitios: Fe1(0, 0, 0), Fe2(0.5, 0.5, 0), Fe3(0, 0.5, 0.5), Fe4(0.5, 0, 0.5) y los de Mo en: Mo1(0, 0.5, 0), Mo2(0.5, 0, 0), Mo3(0, 0, 0.5), Mo4(0.5, 0.5, 0.5). Estos sistemas propuestos, corresponden aproximadamente con los experimentales estudiados por Sánchez et al. [38], quienes obtuvieron estructuras con  $\sim 70\%$  de orden y  $\sim 18\%$  desordenadas a 15 K. Los efectos del desorden en los sitios de Fe/Mo se simuló por medio del intercambio de los sitios Fe y Mo, de esta forma se generan diferentes entornos que rodean los sitios de Fe y Mo; de hecho, la estructura 12.5 % desordenada se generó intercambiando los sitios Fe6 y Mo5 (ver figura 1.2b) y para la 25 % desordenada, se intercambian los sitios Fe2 y Mo4 (ver figura 1.2d). Para llegar a estos resultados se probaron varias configuraciones de desorden. Cada sistema fue optimizado estructuralmente y se calcularon las energías totales. Nuestro criterio para seleccionar los sistemas descritos anteriormente, estuvo basado en la energía total del estado fundamental más baja y de esta forma poder argumentar que se tiene el sistema más estable.

#### 4.1.2. Análisis y discusión

Como se describió en la introducción, el desorden de antisitio está relacionado con la mala colocación de los cationes. Se sabe que el desorden de antisitio y el orden del sistema están relacionados por  $x = (100 - 2y)$ , donde  $x$  y  $y$  son los porcentajes de orden y desorden respectivamente [7]. Nuestros resultados para el sistema desordenado al 12.5 %, muestran que la energía mínima del cálculo autoconsistente, en el estado fundamental, con el antisitio de Fe acoplado anti-ferromagnéticamente es -7376.744 eV y acoplado ferromagnéticamente -7376.704 eV, mostrando una diferencia de 0.04 eV. Para el siguiente caso, el sistema desordenado al 25 %, encontramos con el antisitio Fe y orientación de espín AFM una energía total en el estado fundamental de -7376.413 eV y FM -7376.379 eV, lo que da una diferencia de 0.034 eV. En este sentido, los casos con orientación AFM podrían ser las configuraciones más probables para los sistemas desordenados considerados. Los parámetros de red calculados de dichas estructuras cristalinas tetragonales fueron:  $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.90 \text{ \AA}$  y  $a = b = 5.57 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.69 \text{ \AA}$ , respectivamente. El momento magnético total del sistema desordenado al 12.5 % es  $2.99 \mu_B$ , el cual consideramos cercano al valor experimental  $\sim 3.2 \mu_B$  [10], mientras el sistema desordenado al 25 % es  $2.22 \mu_B$ , en acuerdo con el resultado experimental de  $2.2 \mu_B$  [39].

Dentro del rango de energía mostrado en la figura 1.3, la densidad de estados electrónica total está determinada esencialmente por los orbitales Fe(3d) y Mo(4d). La figura 1.3a muestra la DOS total de la estructura con doble perovskita SFMO completamente ordenada, se observa el comportamiento medio-metálico con un gap en el canal de espín-*up* con valor de 1.06eV. La DOS total con el sistema SFMO des-

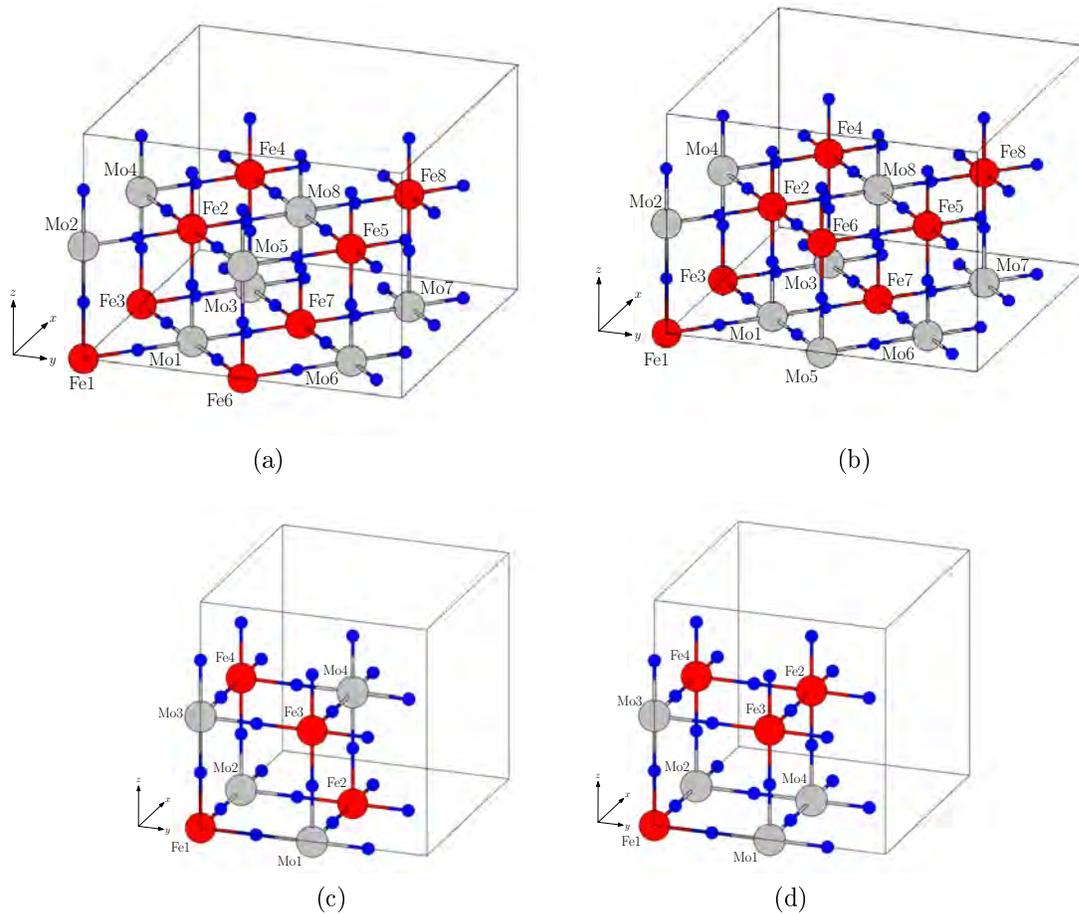


Fig. 1.2: Superceldas unitarias de 80 átomos: (a) ordenada y (b) desordenada. Superceldas unitarias de 40 átomos: (c) ordenada y (d) desordenada. En cada subcelda hay un átomo de Sr.

ordenado al 12.5 % y acoplamiento AFM del antisitio, se muestra en la figura 1.3b, donde se observa que se mantiene la medio-metalicidad, aunque aparecen algunos estados electrónicos por encima y debajo del nivel de Fermi, esto debido principalmente a orbitales Mo(4d) en el canal de espín-*up*. Siendo que el antisitio Mo5 tiene una importante contribución a los estados electrónicos, el gap se reduce hasta 0.44 eV. Mientras que en el sistema desordenado al 25 %, el carácter medio-metálico se pierde en su mayoría ( $\sim 75\%$ ) por los orbitales Mo(4d) en el canal de espín-*up*, como en el caso anterior por el antisitio Mo(4d), convirtiendo al compuesto SFMO como un parámetro normal con estados en ambos canales de espín.

En la tabla 1.1, se observa que el momento magnético de los sitios Mo está fuertemente influenciados por el número de iones Fe que son primeros vecinos, los cuales se modifican, según el desorden. En el sistema desordenado al 12.5 %, el valor del momento magnético del antisitio Mo5 incrementa de  $-0.28\mu_B$  en la configuración ordenada has-

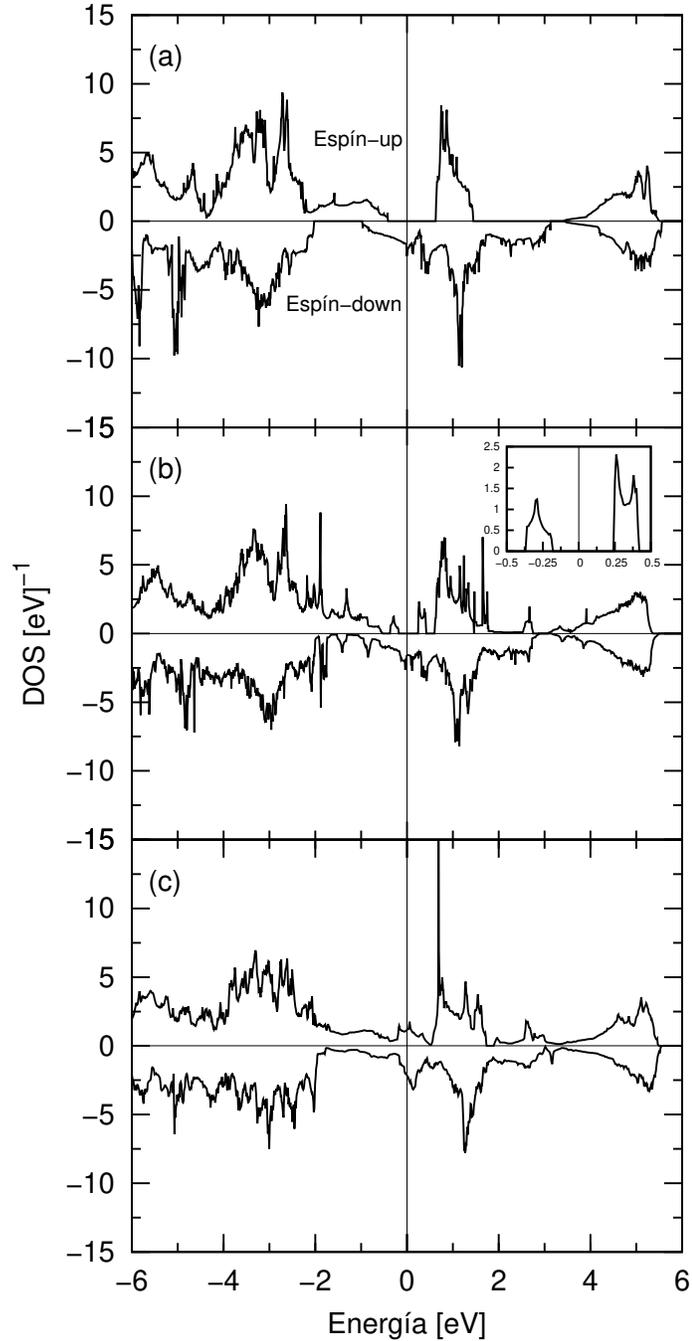


Fig. 1.3: Densidad de estados total (DOS) de la estructura doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : (a) Ordenada, (b) desordenada al 12.5 %, y (c) al 25 %. El recuadro en (b), muestra la DOS asociada con la formación de planos de Mo (Izq.) y una cadena Mo-Fe-Mo (Der.)

ta  $-0.03\mu_B$  y después hasta  $0.17\mu_B$  en el antisito Mo4 del sistema desordenado al 25 %. En los antisios Fe, el momento magnético es negativo debido al acoplamiento

---

AFM y su valor permanece estable. Encontramos que con la estructura desordenada al 12.5 %, el antisitio Mo5 permanece ferromagnéticamente acoplado al antisitio Fe6, mientras en la estructura desordenada al 25 %, el antisitio Mo4 esta antiferromagnéticamente acoplado al antisitio Fe2. Este interesante comportamiento podría explicar las diferencias entre las DOS en el rango de -1 a 1 eV.

En el sistema ordenado, los portadores de carga del Mo con estado espín-*up* son dispersados debido al acoplamiento AFM entre las subredes Fe y Mo, los cuales permiten la transferencia de carga con espín-*down* por el principio de exclusión de Pauli. Nuestros cálculos para el sistema desordenado al 12.5 %, muestra que el antisitio Mo5 se acopla ferromagnéticamente con el antisitio Fe6 y momento magnético  $-0.03\mu_B$ , permitiendo el superintercambio de electrones itinerantes con espín-*up* del plano Mo. (i.e., Mo1-Mo5-Mo6 en la celda unitaria, ver figura 1.2b) a través de la cadena Mo-Fe-Mo (i.e., Mo5-Fe6-Mo5 en la celda unitaria, ver figura 1.2b), incrementando la probabilidad de tener estados espín-*up* del Mo. Sin embargo, los sitios de Fe (i.e., Fe2 y Fe5 en la celda unitaria, ver figura 1.2b) son antiparalelos a los portadores de carga con espín-*up* del Mo, los cuales permiten dispersar y mantener el carácter medio-metálico del sistema. En contraste, en el sistema desordenado al 25 %, la medio-metalicidad podría explicarse a través del acoplamiento AFM entre los antisitios Fe2 y Mo4, y de la presencia de una mayor densidad de sitios Fe antiparalelos por fórmula unitaria, los cuales incrementan la probabilidad de salto desde el plano Mo (i.e., Mo1-Mo4-Mo2 en la celda unitaria, figura 1.2d) por el principio de exclusión de Pauli, incrementando los estados espín-*up* en el nivel de Fermi. También se puede asociar el comportamiento de la DOS en el canal espín-*up* del sistema desordenado al 12.5 %, en el rango de 0.25 a 0.41 eV, con la formación de una cadena Mo-Fe-Mo (recuadro figura 1.3b). Por otro lado, la DOS del canal de espín-*up* del sistema desordenado al 25 % (figura 1.3c) muestra una superposición del plano y la cadena, en el rango de -0.15 a 0.06 eV, correspondiente a la cadena Mo-Fe-Mo y el pico en 0.34 eV puede asociarse con un plano Mo (figura 1.3c).

De acuerdo con estudios de difracción de neutrones en muestras del sistema desordenado SFMO [38], el desorden tendría las estructuras resultantes Fe-O-Fe y Mo-O-Mo tal como se muestra en la figura 1.2d. El acoplamiento AFM Fe-O-Fe se generaría entonces de interacciones de superintercambio Fe-O-Fe dando lugar a la dispersión magnética observada y sería el motivo de la disminución del momento magnético reportado por Sánchez et al. [38]. En nuestro modelo, el acoplamiento AFM en sistemas desordenados resultó como el más probable comparado con el acoplamiento FM, después de los cálculos en el estado fundamental de ambos casos. En acuerdo con cálculos Monte Carlo, nuestros resultados apoyan el escenario donde el desorden de tales sistemas está condicionado a un acoplamiento AFM entre sitios vecinos de Fe, contrario al acoplamiento FM propuesto en las referencias [11] y [40].

Configuración supercelda	Sitios	Primeros vecinos	Momento magnético [ $\mu_B/\text{f.u.}$ ]	Mom. magn. total [ $\mu_B/\text{f.u.}$ ]	Energía total por f.u. [eV]
Completamente ordenada	Fe	6 Mo	3.60	4.00	-7376.480
	Mo	6 Fe	-0.28		
12.5 % desordenada con Fe antisitio–AFM acoplado.	Fe1	6 Mo	3.67	2.99	-7376.744
	Fe2	5 Mo + 1 Fe	3.68		
	Fe3	6 Mo	3.65		
	Fe4	5 Mo + 1 Fe	3.68		
	Fe5	5 Mo + 1 Fe	3.68		
	Fe6	2 Mo + 4 Fe	-3.69		
	Fe7	6 Mo	3.67		
	Fe8	5 Mo + 1 Fe	3.68		
	Mo1	5 Fe + 1 Mo	-0.27		
	Mo2	6 Fe	-0.24		
	Mo3	5 Fe + 1 Mo	-0.27		
	Mo4	6 Fe	-0.31		
	Mo5	2 Fe + 4 Mo	-0.03		
	Mo6	5 Fe + 1 Mo	-0.27		
	Mo7	5 Fe + 1 Mo	-0.27		
	Mo8	6 Fe	-0.24		
12.5 % desordenada con Fe antisitio–FM acoplado.				4.03	-7376.704
25 % desordenada con Fe antisitio–AFM acoplado.	Fe1	6Mo	3.64	2.22	-7376.413
	Fe2	4 Fe + 2 Mo	-3.59		
	Fe3	2 Fe + 4 Mo	3.60		
	Fe4	2 Fe + 4 Mo	3.60		
	Mo1	4 Fe + 2 Mo	-0.06		
	Mo2	4 Fe + 2 Mo	-0.06		
	Mo3	6 Fe	-0.25		
	Mo4	2 Fe + 4 Mo	0.17		
25 % desordenada con Fe antisitio–FM acoplado.				3.77	-7376.379

Tabla 1.1: Distribución de primeros vecinos de iones Fe y Mo en varias configuraciones para las estructuras ordenada y desordenadas del compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Las tres últimas columnas muestran el momento magnético local por sitios y antisitios, el momento magnético y la energía total de los cálculos autoconsistentes.

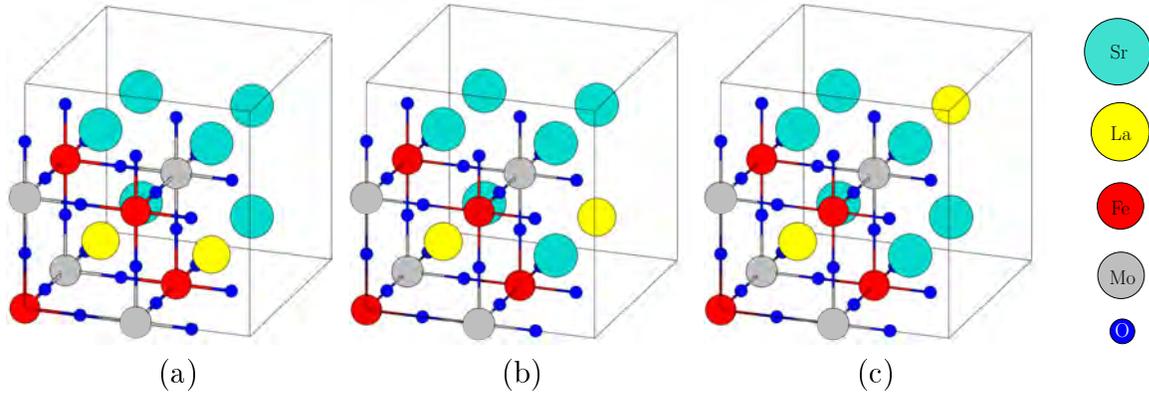


Fig. 2.4: Diferentes combinaciones de la posible ubicación de átomos de La sustituyendo Sr, para el estudio de parámetros de red y posiciones atómicas: (a) La como primer vecino, (b) segundo vecino y (c) la mayor distancia entre ellos. Sr (turquesa), La (amarillo), Fe (rojo), Mo (gris) y O (azul).

## 4.2. Sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ ordenado

En este trabajo se investiga el sistema ordenado  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ , con  $y = 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ , para estudiar cambios estructurales, efectos en los estados electrónicos y momentos magnéticos. Nuestros resultados muestran variaciones en los ángulos y distancias de enlace Fe-O-Mo y el aumento de los volúmenes de las celdas cristalinas. Se encontró que los sitios de Fe y Mo se mantienen en sus estados ferromagnéticos y anti-ferromagnéticos respectivamente y la diferencia de energía de la banda prohibida o bandgap aumenta hasta  $y = 0.75$ , manteniendo el carácter medio-metálico en todas las composiciones. El momento magnético total de los sistemas ordenados decrecen desde  $4.0\mu_B$  hasta  $3.0\mu_B$  entre  $y = 0$  y  $y = 1$  respectivamente.

### 4.2.1. Metodología

Con la misma representación estructural mencionada en la sección 4.1.1, el estudio del dopaje se hace modelando sistemas cristalinos con átomos de La sustituyendo a los de Sr en diferentes combinaciones de sitio y por medio de optimizaciones estructurales se encuentran teóricamente los parámetros de red y posiciones atómicas. Las estructuras para cada composición se escogen teniendo en cuenta aquellas donde se obtiene el mínimo global de energía. En la figura 2.4, se muestran tres diferentes combinaciones de tres posibles sustituciones en una celda unitaria de 40 átomos, en la figura 2.4(a) se muestran dos átomos de La (color amarillo) como primeros vecinos, en la figura 2.4(b) están en una diagonal como segundos vecinos y en la figura 2.4(c) los átomos de La están a la mayor distancia.

El estudio se hace usando la suite de códigos abiertos para cálculos de estructura electrónica y modelamiento de materiales Quantum Espresso [19, 20], con funcionales de intercambio y correlación tipo PBE [33], con la aproximación GGA+U. Los átomos de Sr están representados con un pseudo-potencial ultrasuave tipo VAW, el Fe, Mo y O con pseudo-potenciales ultrasuaves tipo RRKJ y el La con un pseudo-potencial ultrasuave tipo Projector Augmented-Wave (PAW) ultrasuaves.

El conjunto base de ondas planas empleado para simular los electrones y la densidad de carga, tiene una energía de corte estimada en 80 Ry y 400 Ry, respectivamente, y una malla uniforme de puntos K en la primera zona de Brillouin de  $7 \times 7 \times 7$ ; mientras que el cálculo de la densidad de estados se hizo con una malla uniforme más densa de  $14 \times 14 \times 14$  puntos K. El método GGA+U fue implementado con una correlación efectiva en los sitios de  $U_{Fe} = 3.0$  y  $U_{Mo} = 1.0$  eV respectivamente [12]. El estado ferromagnético se obtiene con una polarización total de espín en los sitios de Fe. Como se mencionó anteriormente, el criterio para determinar el sistema más favorable para representar cada composición (sustitución de Sr por La) fue escoger aquella estructura con la energía más baja.

### 4.2.2. Análisis y discusión

Es sabido que el dopaje con La modifica la densidad de carga sobre los sitios de Mo en la estructura doble perovskita SFMO. En este sentido se sustituyeron sitios atómicos de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ , tomando en cuenta diferentes configuraciones y escogiendo aquellas que daban la menor energía después de los procesos de relajación estructural, con el fin de encontrar variaciones en los parámetros de red, sistema cristalino y volumen. Estos efectos, como se ha mencionado anteriormente, pueden asociarse principalmente con la diferencia en el radio iónico, así como con efectos electrónicos debido a la introducción de un electrón  $5d^1$ .

En la figura 2.5(a), se muestra la estructura de la doble perovskita ordenada SLFMO en una configuración cúbica que contiene cuatro formulas unitarias para  $y = 0.25$ , es decir,  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ . Se muestra el intercambio uno a uno de Sr/La en la celda, para obtener la concentración de  $y = 0.25$ , después de la relajación estructural se obtuvo una celda primitiva con grupo espacial  $P-42m$  tetragonal con  $a = 7.86$  Å,  $b = 7.86$  Å,  $c = 7.73$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  y  $V = 478.39$  Å<sup>3</sup>. Se muestran además dos planos, el primero de ellos (211) pasa por los vértices 2, 5 y por el centro de los átomos Fe3 y La, mientras que el plano (112) pasa por los vértices 2, 4, y el centro de los átomos Fe2 y La. En la figura 2.6(a) se observa la simulación del patrón de difracción de rayos X para el sistema SLFMO con  $y = 0.25$ , donde se indican los picos correspondientes a los dos planos señalados anteriormente.

La figura 2.7(a) muestra los parámetros de red como función de la composición de la doble perovskita ordenada SLFMO, se encontró que los parámetros  $a$  y  $c$  aumentan

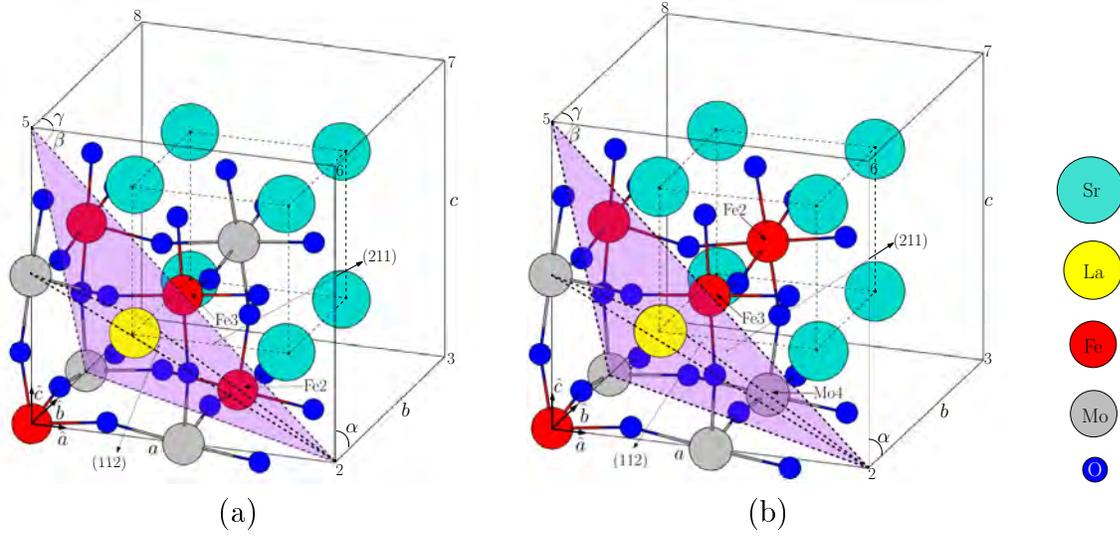


Fig. 2.5: Representación de las celdas primitivas con estructura doble perovskita usada en los cálculos: (a) ordenada y (b) desordenada, del sistema  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  con  $y = 0.25$ , donde se muestran dos planos correspondientes a las direcciones (211), (112) que pasan por el lantano. Sr (turquesa), La (amarillo), Fe (rojo), Mo (gris) y O (azul).

levemente, aunque cuando  $y = 1$  se contrae en la dirección  $c$ . De tal manera, el volumen siempre aumenta como se muestra en la figura 2.7(d) con la línea discontinua y asteriscos, desde  $227.88 \text{ \AA}^3$  hasta  $245.98 \text{ \AA}^3$ . Esta expansión volumétrica reduce la simetría, los ángulos de enlace Fe-O-Mo e incrementa el valor medio de las distancias interatómicas, debido al hecho de que el radio iónico del La es más grande que el del Sr [41]. Nuestros resultados son comparables con los estimados por difracción de rayos X [16] y por reacción en estado sólido [42].

Teóricamente encontramos que los sistemas ordenados tienden a tomar configuraciones tetragonales y a estabilizarse estructuralmente con ángulos de  $180^\circ$  cuando  $y = 1$ , como se puede observar en la tabla 2.2. Es sabido que la expansión de la celda unitaria incrementa las distancias de enlace atómico y reduce el ángulo, facilitando la interacción de doble intercambio electrónico. De acuerdo con los resultados obtenidos de relajación y optimización estructural, el incremento de la composición de La favorece la formación de planos paralelos de Sr y La, estabilizando las celdas unitarias. A partir de los resultados, se identifican transiciones de sistemas cristalinos de las celdas unitarias dopadas y optimizadas de la doble perovskita ordenada SLFMO. Estas variaciones teóricas se distinguen en los tres grados de libertad, mostrando que aparentemente los átomos de Mo se desplazan hacia los iones de La como se muestra en la figura 2.8.

La figura 2.9 muestra las densidades de estados total (DOS) de la doble perovskita ordenada SLFMO, donde se nota el incremento de la banda prohibida desde  $1.04 \text{ eV}$  hasta  $1.75 \text{ eV}$  para composiciones entre  $y = 0$  hasta  $y = 0.75$ , reforzando la

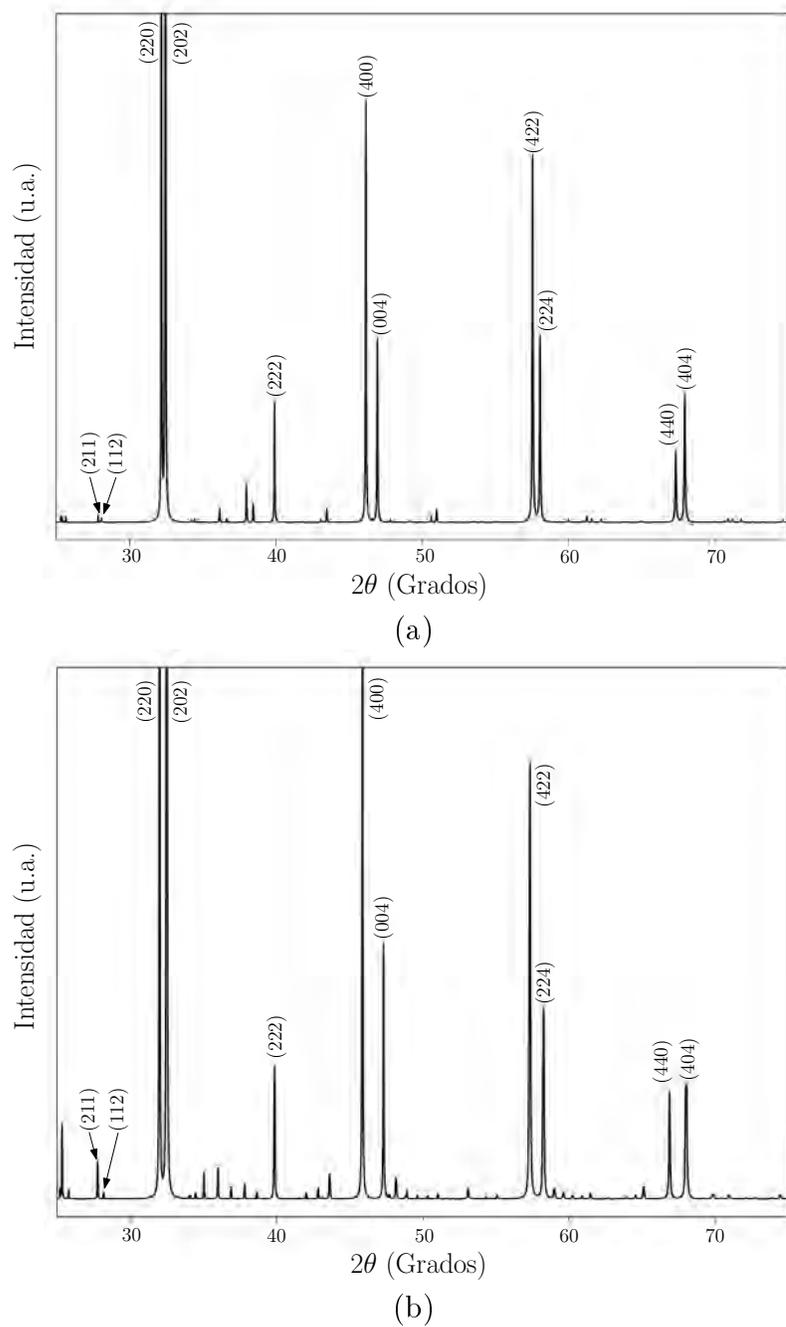


Fig. 2.6: Simulación del patrón de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  con  $y = 0.25$ : (a) ordenado y (b) desordenado al 12.5%.

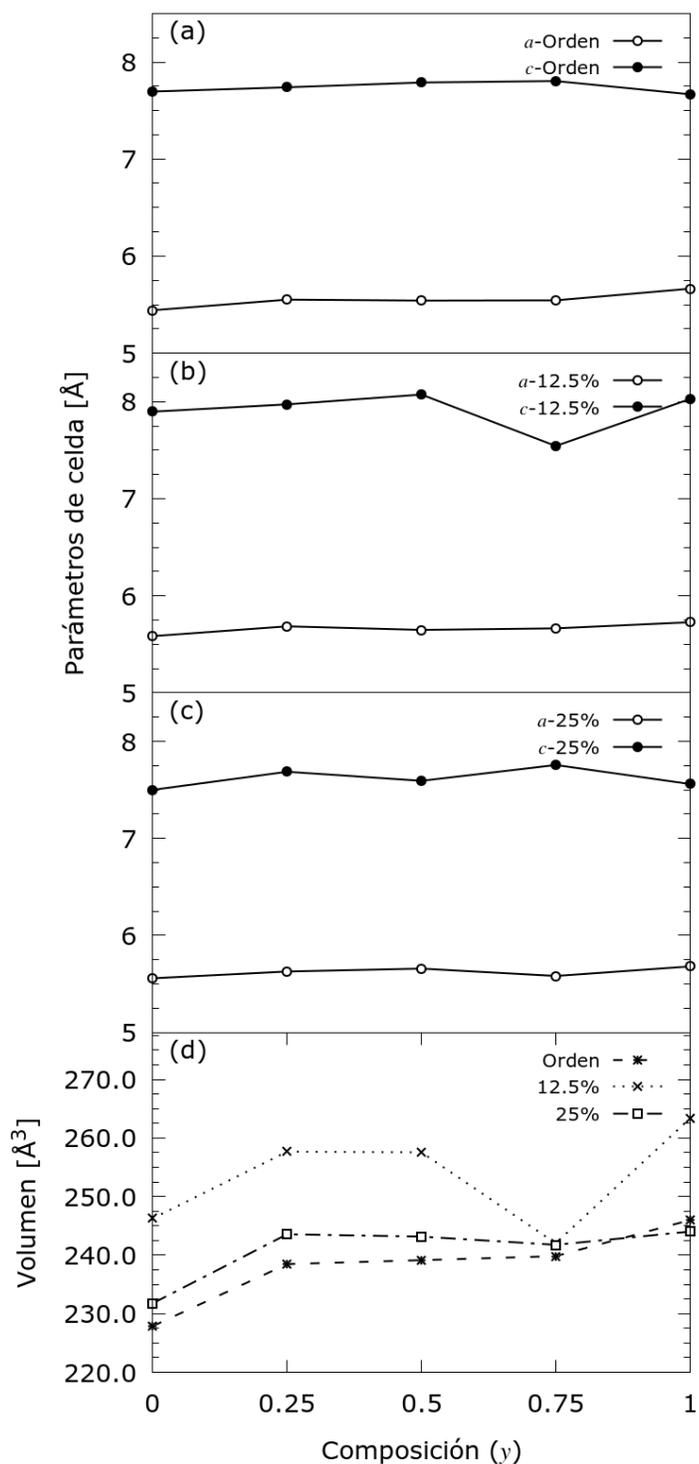


Fig. 2.7: Variación de los parámetros de red  $a = b$  y  $c$  (a) ordenada, (b) desordenada al 12.5%, (c) desordenada al 25%, y (d) variación del volumen por fórmula unitaria para diferentes composiciones de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$

Sistema ordenado SLFMO							
Comp. $y$	Sistema cristalino	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Parámetros de red $a$ (Å) $c$ (Å)		Volu. (Å <sup>3</sup> )
0.0	Trigonal	90.00	90.00	120.00	5.44	7.70	227.88
0.25	Tetragonal	90.00	90.00	90.00	5.55	7.74	238.46
0.5	Orthorhombico	90.00	90.00	90.00	5.54	7.79	239.13
0.75	Orthorhombico	90.00	90.00	90.00	5.54	7.80	239.82
1.0	Tetragonal	90.00	90.00	90.00	5.66	7.67	245.98
12.5% Sistema desordenado SLFMO							
0.0	Triclinico	78.46	63.43	63.43	5.58	7.90	246.26
0.25	Triclinico	78.77	63.79	63.79	5.68	7.97	257.66
0.5	Triclinico	78.96	64.31	63.43	5.65	8.07	257.55
0.75	Triclinico	79.52	64.71	64.85	5.66	7.54	242.02
1.0	Triclinico	78.72	63.56	64.47	5.73	8.03	263.35
25% Sistema desordenado SLFMO							
0.0	Monoclinico	90.00	124.63	90.00	5.56	7.50	231.78
0.25	Monoclinico	90.00	90.07	90.00	5.63	7.69	243.56
0.5	Monoclinico	90.00	90.05	90.00	5.66	7.59	243.16
0.75	Triclinico	89.91	89.75	89.99	5.58	7.76	241.75
1.0	Tetragonal	90.00	90.00	90.00	5.68	7.56	244.02

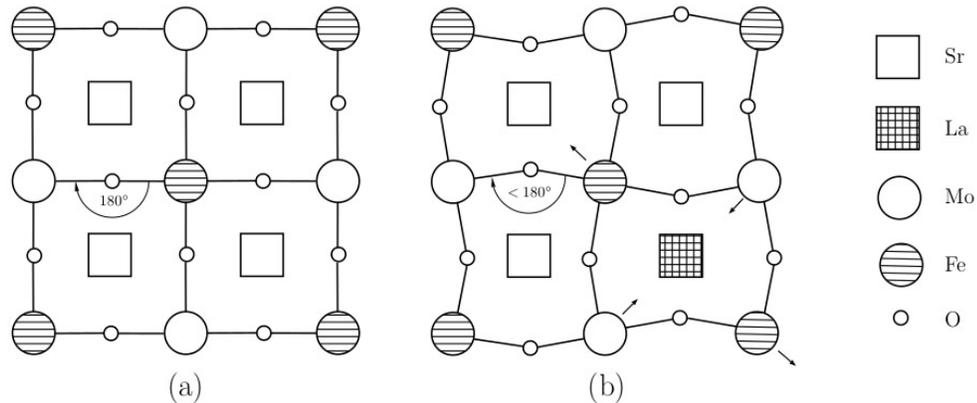
Tabla 2.2: Estructuras cristalinas optimizadas de  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  (SLFMO)

Fig. 2.8: Representación de la red de la doble perovskita: (a) SFMO y (b) SLFMO, mostrando el rearreglo de los sitios de Fe/Mo.

---

medio metalicidad. Este comportamiento se debe al incremento de la concentración de electrónica en los orbitales Mo(4d) y el aumento del momento magnético local opuesto al de los sitios de Fe(3d). En este sentido, la figura 2.10(a) muestra el comportamiento del momento magnético total ( $m$ ) como función del dopaje con La. En los sistemas ordenados se obtuvo un decremento en  $m$  de  $4\mu_B$  hasta  $3\mu_B$  en proporción a la cantidad de dopaje considerado.

### 4.3. Sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ desordenado

El sistema ferromagnético  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se considera importante para entender la medio metalicidad y la temperatura de Curie en las dobles perovskitas, resultados experimentales de este compuesto han demostrado que la adición de electrones itinerantes tienen como efecto el aumento de la temperatura de Curie y cambios en sus propiedades físicas. En este trabajo se presentan resultados teóricos de las propiedades estructurales y electrónicas de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  ( $y = 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ ), incluyendo efectos del desorden (12,5 % y 25 %). Experimentalmente se sabe que sustituir iones divalentes ( $\text{Sr}^{2+}$ ) por iones trivalentes ( $\text{La}^{3+}$ ) en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  incrementa la densidad electrónica en los orbitales Mo(4d) y de esta forma se inducen efectos de desorden entre los sitios Fe y Mo, desorden que se considera en este trabajo. Nuestros resultados muestran que el mayor grado de desorden considerado en este estudio (25 %) destruye el carácter medio-metálico del SFMO para todas las composiciones de La.

#### 4.3.1. Metodología

Partiendo de los parámetros calculados y coordenadas atómicas del sistema ordenado SLFMO y siguiendo la metodología propuesta en la sección 4.2.1, se relajaron y optimizaron las estructuras de los sistemas dopados y desordenados al 25 % y 12.5 % respectivamente. Como se mencionó en la sección 4.1.1, el desorden se genera intercambiando sitios de Fe y Mo, y se consideran los antisitios de Fe acoplados antiferromagnéticamente [8]. Con este método, comparamos las propiedades electrónicas y magnéticas del compuesto desordenados SLFMO para  $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ .

#### 4.3.2. Resultados y discusión

El método de formación de defectos de antisitios con diferentes composiciones  $y$  de La se ilustra en la figura 2.5(b), donde se presenta una celda de 40 átomos con la que modela el desorden de 25 % y se muestra el intercambio del sitio Fe2 por Mo4; esta

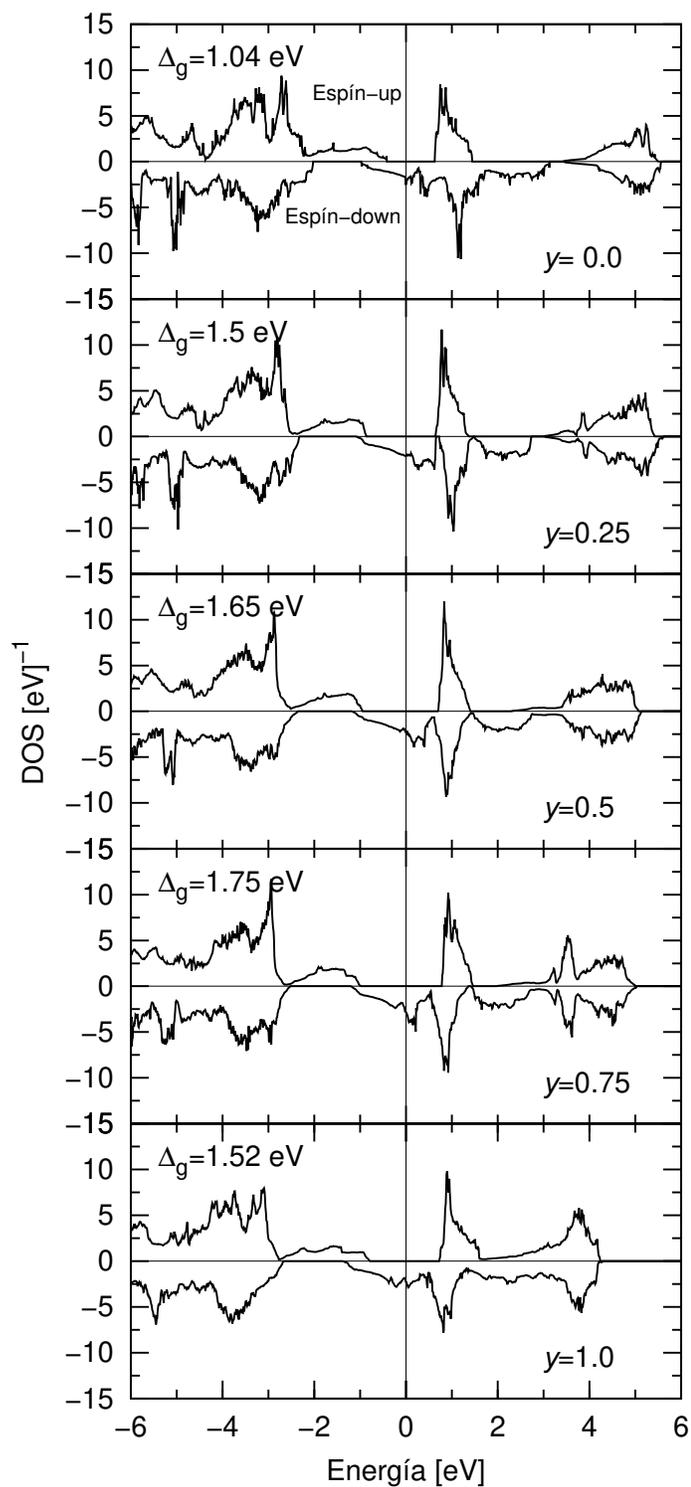


Fig. 2.9: Densidad de estados total para el sistema ordenado  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ . El nivel de Fermi en 0 ( $E - E_f$ ) eV

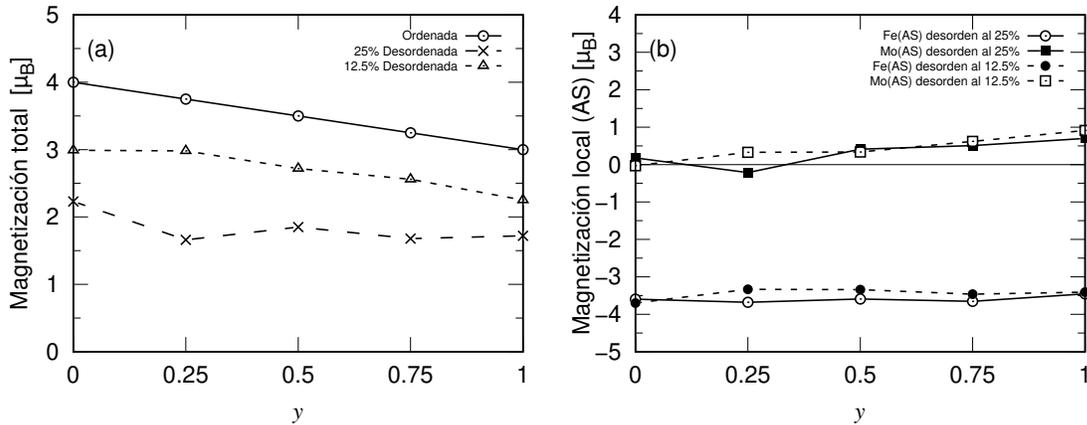


Fig. 2.10: (a) Variación del momento magnético total, donde se muestra el comportamiento del estado fundamental de los sistemas ordenado (línea sólida) y desordenados al 25 % y 12.5 %; (b) Momento magnético local en antisitios.

supercelda fue optimizada y por medio de la simulación del patrón de rayos X (figura 2.6(b)) se observa la formación de los planos característicos (112) y (211) que pasan por el La.

En las figuras 2.7(b) y 2.7(c) se muestran los parámetros de red obtenidos como función de la composición de dopaje considerando 12.5 % y 25 % de desorden respectivamente. Con el sistema SLFMO 12.5 % desordenado se encontró que el parámetro  $c$  se contrae cuando  $y = 0.75$  reduciendo el volumen como se muestra en la figura 2.7(d). En el caso desordenado al 25 %, los parámetros de red fluctúan, expandiendo y contrayendo las celdas atómicas en diferentes direcciones, pero siempre aumentando el volumen. Estos aumentos del volumen, reducen la simetría, los ángulos de enlace Fe-O-Mo e incrementan el valor medio de las distancias de enlace, debido principalmente al mayor radio iónico del La comparado con el del Sr [41]. De esta forma, nuestros resultados son comparables con aquellos estimados por difracción de rayos X [16] y por reacción en estado sólido [42].

Teóricamente obtuvimos transiciones de estructuras cristalinas, tal que los sistemas desordenados al 25 % tienden a una configuración tetragonal, con ángulos de  $180^\circ$  cuando  $y = 1.0$ ; pero los sistemas desordenados al 12.5 % son triclinicos en todas las composiciones, ver tabla 2.2. Como se mencionó anteriormente, la expansión de la celda aumenta las distancias de enlace interatómico favoreciendo la interacción por doble intercambio electrónico. De acuerdo a los resultados de las relajaciones estructurales, aumentar la composición del dopaje con La permite la formación de planos paralelos de Sr y La estabilizando la celda unitaria. Los sistemas desordenados al 12.5 % y 25 % presentan transiciones de sistemas cristalinos, en los cuales se distinguen desplazamientos de los sitios de Mo hacia los iones de La como se muestra en la figura 2.8(b).

Las figuras 3.11(a) y 3.11(b) muestran las DOS de los casos desordenados al 12.5 % y 25 % respectivamente. En la figura 3.11(a), se observa el carácter medio-metálico para las composiciones entre  $y = 0.0$  y  $y = 0.5$ , mientras que en la figura 3.11(b) el carácter medio-metálico se rompe en todas las composiciones. La figura 3.11(a) muestra la existencia de un *gap* (0.62 eV) cuando  $y = 0.5$ , los estados espín-*up* se incrementan debido a la adición de electrones itinerantes, los cuales aumentan la probabilidad de ocupar orbitales Fe(3d) o Mo(4d), permitiendo la transferencia de carga por ambos canales de espín. Cuando  $y = 0.75$ , el *gap* al nivel de Fermi desaparece como consecuencia del incremento en los estados espín-*up*. Con el incremento del desorden, la medio-metalicidad desaparece, por ejemplo, en el sistema desordenado al 25 %, la doble perovskita SFMO [9] dopada con La se comporta como un conductor en todas las composiciones de dopaje considerados.

Con el sistema desordenado al 12.5 % y  $y = 0$  los antisitios de Fe acoplados antiferromagnéticamente reducen el momento magnético en  $\sim 1\mu_B$ , pero para  $y = 1$ , la adición de electrones itinerantes con espín-*down* en los orbitales Mo(4d) disminuye el momento magnético total hasta  $0.75\mu_B$ . En el caso del sistema desordenado al 25 %, la magnetización de saturación decrece desde  $2.22\mu_B$  [9] hasta  $1.72\mu_B$  como función del dopaje con La, se observa que con  $y = 0$  el momento magnético se reduce  $\sim 2\mu_B$ , pero con  $y = 1$  la reducción del momento magnético es  $\sim 0.5\mu_B$ , de donde se nota claramente que la variación del momento magnético no es lineal como función de la composición; en este sentido se observa, por ejemplo, con  $y = 0.25$  que el momento magnético del antisitio de Mo todavía se acopla antiferromagnéticamente, ver figura 2.10(b) y tabla 2.2. En efecto, a medida que el desorden aumenta, el incremento de la densidad electrónica se distribuye en estados accesibles de ambos canales de espín, resultando en una reducción de los valores de espín en los orbitales Fe(3d) y Mo(4d), favoreciendo la mezcla de estados de valencia [43] y el estado paramagnético, debido a la formación de cadenas Mo-O-Mo y Mo-O-Fe los cuales destruyen el carácter medio metálico [8].

En la figura 3.12 mostramos momento magnético total de la doble perovskita SLFMO desordenada al 12.5 % (círculos negros) y al 25 % (cruces), junto con los puntos experimentales reportados en la Ref. [16] (círculos blancos). En esta figura se observa la concordancia entre los resultados teóricos y experimentales, es decir, muestra los efectos del desorden con el aumento del dopaje con La, además se nota claramente la reducción de la magnetización de saturación con el aumento de la composición de La [16].

## 4.4. Temperatura de Curie en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

En este estudio se realizan cálculos de primeros principios basados en el método de respuesta lineal por sitio atómico para encontrar el parámetro efectivo de intercambio

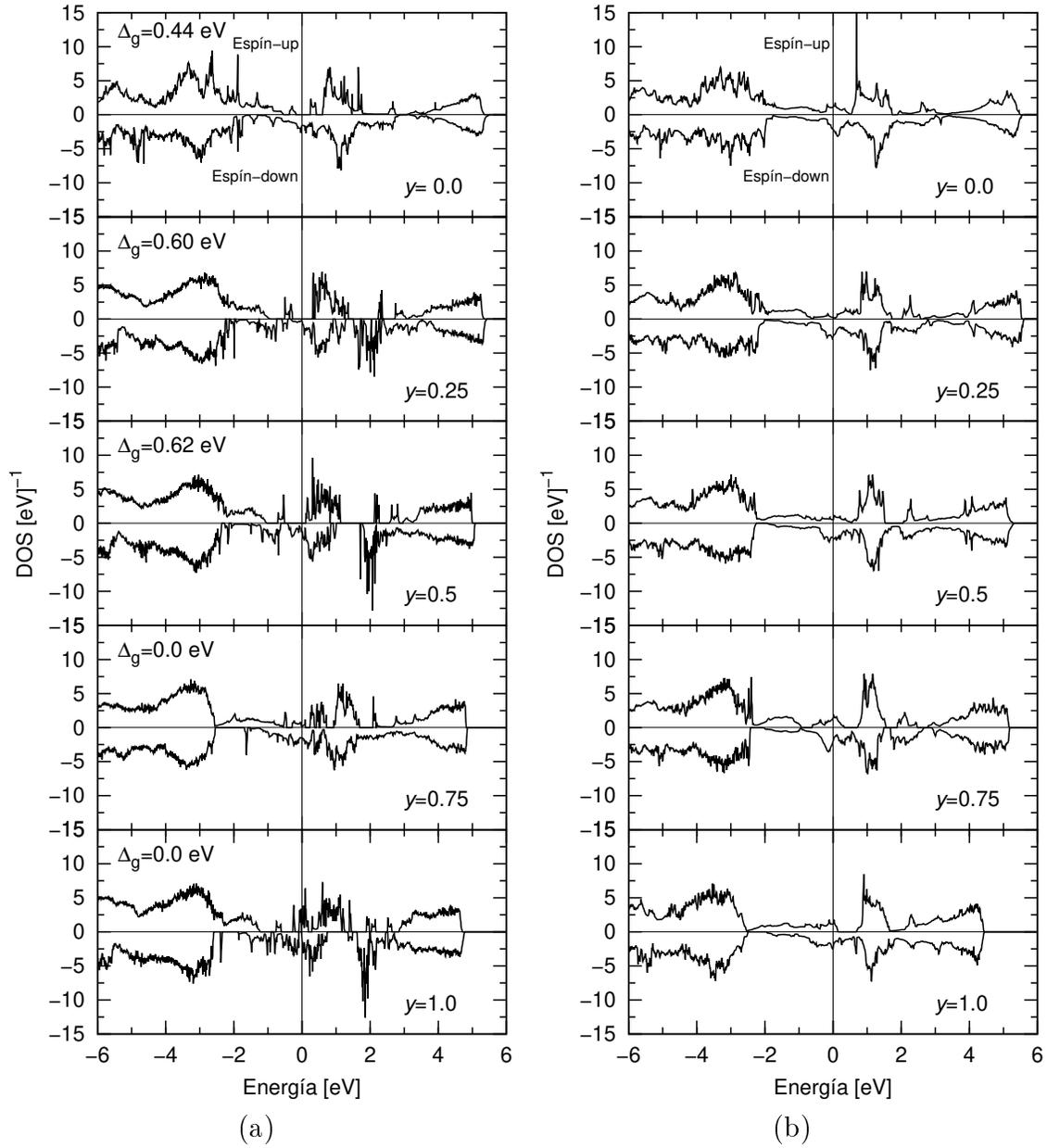


Fig. 3.11: Densidad de Estados Total de los sistemas desordenados al: (a) 12.5% y (b) 25% del compuesto  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ . El nivel de Fermi se encuentra en 0 ( $E - E_f$ ) eV.

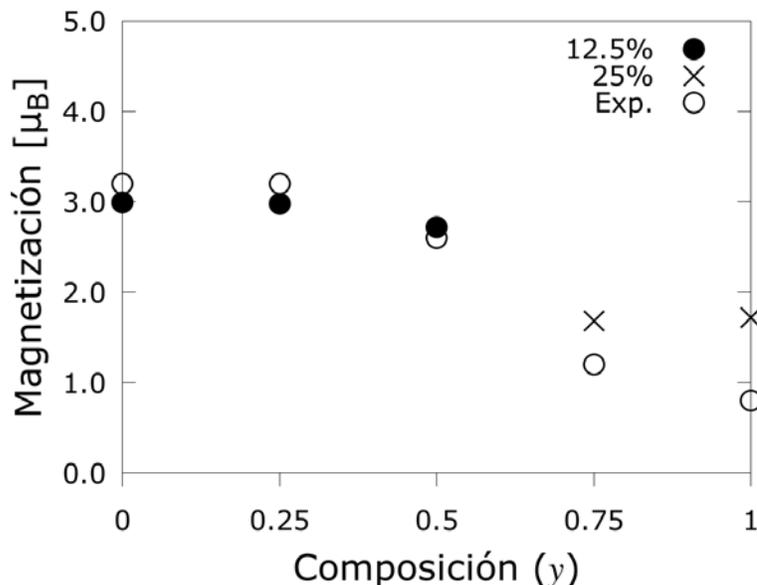


Fig. 3.12: Comparación del momento magnético total calculado de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  desordenada al 12.5%, para la composición entre 0 y 0.5, y desordenada al 25% para las composiciones entre 0.75 y 1. Los resultados experimentales están reportados en la Ref. [16]. En esta gráfica se muestra, a partir del momento magnético calculado, que el aumento de la concentración de La incrementa el desorden.

$J$  de las fases ferro y anti-ferro, el cual permite encontrar teóricamente la temperatura de Curie correspondiente al sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

#### 4.4.1. Metodología

Los cálculos que se hicieron están basados en la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés), con la suite de códigos Quantum Espresso [19, 20], usando funcionales de intercambio y correlación ultrasuaves tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [33], con la aproximación de gradiente generalizado (GGA+U). Se estimó el radio de la energía de corte y densidad de carga en 60 Ry y 300 Ry respectivamente. La zona de integración en la zona de Brillouin fue de  $6 \times 6 \times 6$  fuera del punto  $\Gamma$  y gaussianas tipo Methfessel Paxton con un ancho de 0.02 Ry. Para los cálculos se usaron los parámetros de red optimizados de  $a = b = 5.72 \text{ \AA}$  y  $c = 8.07 \text{ \AA}$ , los cuales están en buen acuerdo con los reportados experimentalmente de  $a = b = 5.57 \text{ \AA}$  y  $c = 7.90 \text{ \AA}$ . Las posiciones atómicas fueron relajadas hasta que las fuerzas para un átomo simple fueran menores a  $10^{-3}$  Ry.

Los valores del parámetro de intercambio y correlación,  $U$  de Hubbard, fueron calculados a partir de la DFT, calculando numéricamente la energía total como función de

---

la ocupación de los estados localizados de sitio  $q_I$ . Esta función tiene la forma:

$$E[q_I] = \lim_{n(r), a_I} E[n(r)] + \sum_I \alpha_I (n_I - q_I), \quad (4.1)$$

donde  $n_I$  es la ocupación total de estados localizados y los multiplicadores de Lagrange  $\alpha_I$  son pequeñas perturbaciones al potencial que juegan el rol de restricciones. De esta forma el parámetro de Hubbard  $U$  se define como [30]:

$$U = \left( -\frac{\partial \alpha_I}{\partial q_I} \right) - \left( -\frac{\partial \alpha_I^{KS}}{\partial q_I^{KS}} \right). \quad (4.2)$$

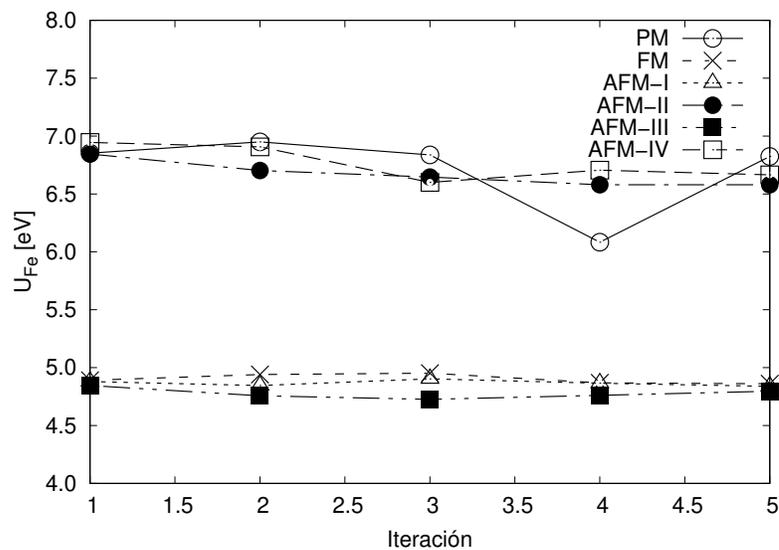
El último término está relacionado con la recombinación de los orbitales localizados en una estructura de bandas que no interactúa. Este procedimiento se repite auto-consistentemente, es decir, el primer valor del parámetro  $U$  se introduce nuevamente en una relajación estructural, hasta tener una convergencia inteligente del valor de la energía.

#### 4.4.2. Resultados y discusión

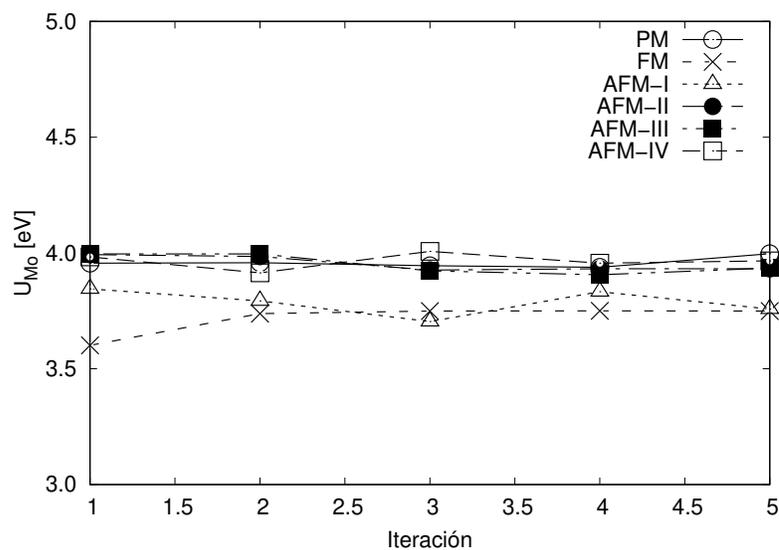
Usando el método descrito anteriormente, evaluamos el parámetro  $U$  de Hubbard para los estados para, ferro y antiferro, en el sistema SFMO. En el caso AFM consideramos varias configuraciones con el fin de encontrar aquella que se ajuste mejor por su valor energético y concordancia experimental, de tal forma tenemos:

- PM: Estado para, se considera un sistema sin polarización de espín.
- FM: Estado ferro, se considera un sistema con polarización de espín característico igual en los átomos de Fe.
- AFM-I, AFM-II, AFM-III, AFM-IV: Estados antiferro, donde se consideran las posibles combinaciones de pares Fe con polarización de espín *up* y *down*.

En la figura 4.13(a), mostramos los cálculos autoconsistentes del parámetro  $U$  de Hubbard del Fe en sus diferentes estados magnéticos, los cuales están influenciados por la forma en que se distribuye la densidad electrónica entre los orbitales que están con espín acoplado paralelo o antiparalelo y la intensidad de la polarización que se propone en cada caso. En el cálculo del parámetro  $U$  de Hubbard del Mo (ver figura 4.13(b)), los electrones están deslocalizados. Siendo que se buscan diferencias energéticas pequeñas en las transiciones magnéticas, consideramos los estados FM y AFM-I, a partir de los cuales se proponen los parámetros de Hubbard para los estados FM y AFM como:  $U_{\text{Fe}} = 4.868$  eV,  $U_{\text{Mo}} = 3.750$  eV y  $U_{\text{Fe}} = 4.866$  eV,  $U_{\text{Mo}} = 3.83$  eV respectivamente.



(a)



(b)

Fig. 4.13: Cálculos autoconsistentes del parámetro  $U$  de Hubbard del sistema doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en los sitios de: (a) Fe y (b) Mo, considerando en ambos los estados para, ferro y antiferromagnéticos.

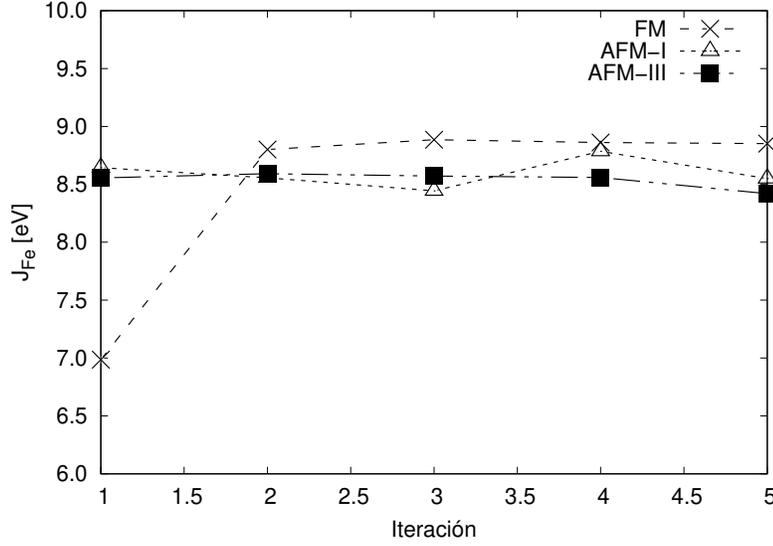


Fig. 4.14: Cálculos autoconsistentes del parámetro de intercambio  $J$  del Fe en la doble perovskita SFMO cuando se consideran los estados Para (PM), Ferro (FM) y Antiferro (AFM) magnéticos.

Por otro lado, en la figura 4.14, se muestran los cálculos autoconsistentes del parámetro efectivo de intercambio  $J$  [44], sobre los sitios de Fe. En este caso consideramos los estados FM, AFM-I y AFM-III. Los resultados muestran que la menor diferencia de la  $J$  se obtiene en la cuarta iteración de los estados Fe y AFM-I. Los valores de  $J$  son  $J_{\text{FM}} = 8.861$  eV y  $J_{\text{AFM}} = 8.785$  eV respectivamente, con lo que tenemos a partir de  $2\Delta J = J_{\text{FM}} - J_{\text{AFM}}$  [45, 46] que:

$$T_C = \frac{2 \Delta J}{3 k_B}, \quad (4.3)$$

que corresponde a un valor en el rango esperado de la Temperatura de Curie experimental  $T_C = 450$  K.

# Conclusiones

- Nuestros análisis en el estado fundamental de sistemas desordenados SFMO, explica el acoplamiento AFM entre sitios vecinos de Fe, en acuerdo con cálculos Monte Carlo [47] y experimentos de dispersión magnética de neutrones [38]. El estudio de la estructura electrónica muestra que el sistema SFMO desordenado al 12.5 % mantiene su carácter medio-metálico, con una reducción en el gap de 1.06 a 0.44 eV. Los estados espín-*up* aparecen debajo del nivel de Fermi debido a la formación de planos de Mo y arriba del nivel de Fermi debido a la formación de cadenas Mo-Fe-Mo; también, los antisitios de Fe están acoplados antiferromagnéticamente a los sitios Fe y su magnetización de saturación cambia de  $4.0\mu_B$  a  $2.99\mu_B$ . En el sistema desordenado al 25 %, la medio-metalicidad desaparece en el sistema SFMO, debido a la transferencia de carga de los sitios de Mo a la cadena Mo-Fe-Mo. Además, con los antisitios de Fe acoplados antiferromagnéticamente a los sitios de Fe, los estados accesibles con espín-*up* sobre el nivel de Fermi y la magnetización de saturación decrecen de  $4.0\mu_B$  a  $2.22\mu_B$ , en acuerdo con  $2.2\mu_B$  de resultados experimentales [38].
- Nuestros resultados en el estado fundamental del dopaje con lantano del sistema ordenado con estructura doble perovskita SFMO, muestran el incremento de la distancia de los enlaces interatómicos, modificando los ángulos de enlace y dando origen a transiciones estructurales. La adición de electrones itinerantes aumenta la densidad de carga en los orbitales Mo (4d), aumentando el momento magnético local de los Mo, que al estar orientados antiferromagnéticamente a los Fe disminuye linealmente el momento magnético total en la misma proporción que se dopa el sistema. El carácter medio metálico se mantiene en todas las composiciones, aunque la banda prohibida aumenta hasta  $y = 0.75$ .
- Hemos analizado los efectos del desorden en la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  dopado con La. La consideración del desorden (12.5 % y 25 %) en el sistema con dopaje, disminuye el momento magnético total de forma no lineal. En los sistemas desordenados al 25 % se pierde el carácter medio-metálico y los resultados muestran que la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  se convierte en conductora para todas las composiciones consideradas. En este sentido, el efecto de sustituir iones de Sr por La es aumentar los portadores de carga en los sitios de Mo e

---

inducir la formación de antisitios Fe/Mo, generando cambios estructurales y al igual que cambios de las propiedades electrónicas del sistema.

- La aplicación del modelo propuesto en Ref.[30, 44] sobre el sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , nos permite proponer los parámetros de correlación  $U_{\text{Fe}} = 4.868$  eV y  $U_{\text{Mo}} = 3.750$  eV y  $U_{\text{Fe}} = 4.866$  eV y  $U_{\text{Mo}} = 3.83$  eV para los estados Ferro y Antiferro respectivamente. Los parámetros de intercambio  $J$  se proponen como  $J_{\text{FM}} = 8.861$  eV y  $J_{\text{AFM}} = 8.785$  eV. La Temperatura de Curie estimada con este método está en 441 K cercana al valor experimental de  $\sim 415$  K.

# Quantum Espresso: Ejemplo Archivo de entrada

```

&control
  calculation = 'scf',
  restart_mode = 'from_scratch' ,
  pseudo_dir = './',
  outdir = './',
  prefix = 'slfmo',
  etot_conv_thr = 1.0D-3 ,
/
&system
  ibrav = 0, celldm(1) = 0,
  nat = 80, ntyp = 6, nspin = 2,
  ecutwfc = 80, ecutrho = 350.0,
  occupations = 'smearing', smearing = 'mp', degauss = 0.02,
  starting_magnetization(3) = 1.0,
  starting_magnetization(4) = -1.0,
  lda_plus_u = .true.,
  U_projection_type = 'atomic',
  Hubbard_U(3) = 3.0,
  Hubbard_U(4) = 3.0,
  Hubbard_U(5) = 1.0,
/
&electrons
  conv_thr = 1.D-2,
  mixing_beta = 0.2,
  diagonalization = 'david',
/
ATOMIC_SPECIES
Sr 87.620 Sr.pbe-nsp-van.UPF
La 138.905 La.pbe-n-bpaw.UPF
Fe1 55.845 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF

```

---

Fe2 55.845 Fe.pbe-spn-rrkjus\_psl.0.2.1.UPF  
Mo 95.940 Mo.pbe-spn-rrkjus\_psl.0.2.UPF  
O 15.940 O.pbe-rrkjus.UPF

CELL\_PARAMETERS (bohr)

21.479011636 0.201375530 -0.122347663  
0.202582473 21.542534771 -0.071448879  
-0.087337408 -0.056130672 15.165003792

ATOMIC\_POSITIONS (angstrom)

La 2.789809574 -0.084108830 2.410740575  
Sr 2.706896528 -0.099037319 6.195597495  
Sr 0.139209546 2.955518112 1.969504037  
Sr 0.185395470 3.003189161 5.950682500  
Sr 2.999899360 5.836956486 1.973934047  
Sr 2.920352370 5.795160522 5.891858702  
Sr -0.077690612 8.412882959 2.211402215  
Sr -0.008583252 8.423961881 6.168456756  
La 8.668722395 0.248198279 1.928071092  
Sr 8.565403584 0.186474926 5.807873246  
La 5.587282233 2.757336068 2.307702390  
Sr 5.575294266 2.854417636 6.146005067  
Sr 8.529229756 5.702401237 2.220677415  
Sr 8.488627247 5.677687283 6.107687013  
La 5.901827234 8.673443454 1.891633774  
Sr 5.840253537 8.738849852 5.835266800  
Fe1 0.037457773 0.017666981 0.090661379  
Fe1 2.880000171 2.876830152 4.086894115  
Mo 2.873484327 2.906773949 0.043621304  
Mo -0.029498519 0.008097794 4.126609959  
Fe1 0.097159839 5.706848341 0.078270326  
Fe1 2.892890601 8.572223732 4.075279915  
Mo 2.924796187 8.572447856 0.042113299  
Mo 0.049569678 5.703664467 4.078153359  
Mo 5.684690129 0.091950574 0.016983021  
Fe1 8.578541227 2.925904079 4.028194514  
Mo 8.602924437 2.987450830 -0.006809753  
Fe2 5.677771423 0.026471243 4.077165850  
Fe1 5.755823066 5.767540258 0.043893106  
Fe1 8.574594202 8.631605515 4.020960358  
Mo 8.665154151 8.605873514 -0.007315176  
Mo 5.730745476 5.779525261 4.072648478  
O 1.364040331 1.714678629 -0.227917778  
O 1.667170737 4.398928421 0.372568052  
O 4.179399285 1.374588181 -0.332358464  
O 4.444891077 4.038961596 0.441692220

---

0	-0.070025777	0.448130030	2.191676780
0	2.922961304	2.358334791	1.950403112
0	1.583454832	1.130257400	4.294687187
0	1.298858241	4.142955922	3.874228087
0	4.526617912	1.690336118	4.190542821
0	4.254274260	4.536891841	3.700430379
0	0.017206911	-0.438127248	5.997095539
0	2.898055992	3.294658131	6.177770662
0	1.395654878	7.460503385	0.347074366
0	1.831895011	10.243824468	0.364971140
0	4.102715921	7.003257676	-0.174734894
0	4.571926767	9.841029265	-0.241738462
0	-0.274561080	5.701136675	2.154441054
0	3.408777813	8.636912775	1.936714056
0	1.601169177	6.975341527	3.832892995
0	1.253492763	9.907934843	3.663753556
0	4.490770092	7.215443870	4.362699040
0	4.030637587	10.210752452	4.239233037
0	0.380681988	5.706509989	6.010654908
0	2.530461222	8.615672688	6.191303185
0	6.937856205	1.693304860	0.399981422
0	7.413240470	4.548224156	0.235502192
0	9.681832799	1.288865020	-0.169225616
0	10.121198244	4.103361062	-0.289743068
0	5.222175899	0.077108815	1.900406384
0	8.947449333	2.897460014	1.896640511
0	7.373522715	1.344023927	3.623908770
0	6.925543673	4.254454038	3.656011345
0	10.202526975	1.629244896	4.387161319
0	9.850505866	4.550082575	4.282739949
0	6.072381830	0.019364673	6.204921614
0	8.110933544	2.855245220	6.163659775
0	7.028595331	7.558218883	-0.234705054
0	7.344739006	10.217755774	0.461125012
0	9.859544938	7.141310099	-0.305191604
0	10.110045801	9.854799260	0.341135289
0	5.760286418	6.267369431	2.134481565
0	8.562173888	8.211554799	1.911470847
0	7.267650540	6.920534518	4.318840793
0	6.926253837	9.784255408	3.714924442
0	10.173926218	7.383142311	4.226320096
0	9.859073429	10.386244574	3.706736433
0	5.719693957	5.328372167	5.943861456
0	8.564715605	9.068599830	6.152791640

---

```
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.

# Bibliografía

- [1] T. Shinjo. Overview. In T. Shinjo, editor, *Nanomagnetism and spintronics*. Elsevier, Kidlington, Oxford, first edition, (2009).
- [2] 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).
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, **264**, 413-415 (1994).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] T. Mandal and M. Greenblatt. *Transition Metal Oxides: Magnetoresistance and Half Metallicity*, pages 257 – 293. (2010).
- [8] A. M. Reyes, Y. Arredondo, and O. Navarro. Effect of cationic disorder on the magnetic moment of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : Ab initio calculations. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4048-4052 (2016).
- [9] A. M. Reyes, Y. Arredondo, and O. Navarro. First principles study of the effects of disorder in the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovskite. *Rev. Mex. Fis.*, **62**, 160-163 (2016).
- [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] B. Martínez and J. Navarro and Ll. Balcells and J. Fontcuberta. Electronic transfer in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  perovskites. *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 10515-10521 (2000).
- [14] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, **61**, R7827 (2000).
- [15] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García, and J. M. De Teresa. Structural and magnetic properties of double perovskites  $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$  ( $\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$  and  $\text{Ca}_2$ ). *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 8295-8308 (2000).
- [16] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martínez, and J. Fontcuberta. Raising the Curie temperature in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskites by electron doping. *Phys. Rev. B*, **64**, 092411 (2001).
- [17] E. Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge university press, Cambridge, first edition, (2003).
- [18] E. Lipparini. *Modern many-particle physics*. World Scientific Publishing, Singapore, first edition, (2003).
- [19] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009).
- [20] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **136**, 864-871 (1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133-1138 (1965).
- [23] N. D. Mermin. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. A*, **137**, 1441-1443 (1965).

- 
- [24] R. M. Martin. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge university press, Cambridge, first edition, (2004).
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [26] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048-5079 (1981).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] A. Altland and B. Simons. *Condensed matter field theory*. Cambridge university press, Cambridge, second edition, (2010).
- [32] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, and M. A. Korotin. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, **48**, 16929-16934 (1993).
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
- [34] E. Warren and W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Comput. Phys. Commun.*, **9**, 115-197 (1989).
- [35] J. D. Pack and H. J. Monkhorst. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **16**, 1748-1749 (1977).
- [36] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, **41**, 1227-1230 (1990).
- [37] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [38] D. Sánchez, J. A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and A. Møller. Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> double perovskites. *Phys. Rev. B*, **65**, 104426 (2002).

- 
- [39] D. Sánchez, J. A. Alonso, M. García-Hernández, et al. Microscopic nature of the electron doping effects in the double perovskite  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) series. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1771-1777 (2003).
- [40] D. Stoeffler and S. Colis. Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskites: an ab initio investigation. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 6415 (2005).
- [41] H. T. Stokes and D. M. Hatch. *FINDSYM*: program for identifying the space-group symmetry of a crystal. *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 237-238 (2005).
- [42] A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey, and A. Dinia. Effect of La doping on the properties of double perovskite Effect of La doping on the properties of  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  double perovskite. *J. Appl. Phys.*, **104**, 123903 (2008).
- [43] B. García-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran, and J. García. Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . *Solid State Commun.*, **110**, 435-438 (1999).
- [44] B. Himmetoglu, R. M. Wentzcovitch, and M. Cococcioni. First-principles study of electronic and structural properties of CuO. *Phys. Rev. B*, **84**, 115108 (2011).
- [45] N. A. Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, second edition (2010).
- [46] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders college publishing, first edition (1976).
- [47] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : Monte Carlo simulation study. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 537-539 (1999).